

METODOLOGIA PARA AFERIÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ODORES EM MATRIZES TÊXTEIS DIVERSAS

ANA SOFIA FARIA AREIAS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Metodologia para aferição da capacidade de retenção de odores em matrizes têxteis diversas

Tese de Mestrado

de

Ana Sofia Faria Areias

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada no

CeNTI: Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: Doutor Fernando Pereira

Orientadora no CeNTI: Mestre Ana Cardoso



Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2016

Agradecimentos

Ao longo da realização da presente dissertação foram várias as pessoas que me apoiaram e contribuíram para a sua concretização.

Um agradecimento especial ao Professor Doutor Fernando Pereira, meu orientador na FEUP, pelo acompanhamento e atitude crítica prestada durante todo o projeto, foi uma mais-valia, seria impossível a concretização da dissertação sem a sua ajuda.

Os meus sinceros agradecimentos à Mestre Ana Cardoso, minha orientadora no CeNTI, pela seu apoio e dedicação demonstrada e também pelas sugestões relevantes feitas ao longo desta jornada.

Um agradecimento à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e mais concretamente, ao Departamento de Engenharia Química, pela oportunidade que me concedeu para a realizar a dissertação em ambiente empresarial. Gostaria de agradecer à Doutora Salomé Soares pelo apoio nos ensaios da determinação das isotérmicas no Laboratório de Catálise e Materiais da FEUP.

Agradeço a todas as pessoas do CeNTI, em especial à Anabela Martins, por toda a disponibilidade e ajuda prestada na execução do trabalho experimental. Ao CITEVE pela disponibilização do equipamento Foulard e à Diana Sousa por me ter acompanhado na execução dos ensaios.

Aos meus amigos da Faculdade e de estágio pelo companheirismo e apoio demonstrado ao longo do projeto.

Agradeço aos meus pais, irmãos e avós, pelo apoio e compreensão em certos momentos difíceis durante o percurso académico.

A todos muito obrigada.

Resumo

A presente dissertação teve como principal objetivo aplicar uma metodologia normativa recente para aferir a capacidade de retenção de odores por várias matrizes têxteis. Aplicou-se a parte 3 da Norma ISO 17299: 2014 que se baseia na utilização de um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama. Os compostos odoríferos testados foram o ácido isovalérico, 2-nonenal e ácido acético, compostos presentes no odor corporal e ainda o indol que está presente no odor dos excrementos.

Numa primeira fase do trabalho foram várias as tentativas para otimizar as condições operatórias do ensaio de cromatografia gasosa para a determinação do ácido acético (método B). No entanto, não foi possível aplicar a metodologia para este composto, uma vez que, entre outras limitações, se observou a sua condensação na seringa de injeção, o que impediu a sua determinação.

Na segunda fase do trabalho, otimizaram-se as condições operatórias para a determinação dos restantes compostos (método A). Começou-se por avaliar a capacidade de retenção intrínseca de várias matrizes têxteis (tecidos e malhas) com diferentes composições. O composto selecionado para este estudo foi, numa primeira fase, o ácido isovalérico, composto presente no odor a suor. Foram ainda testadas matrizes têxteis com incorporação de agentes com capacidade de eliminação de odores, como β -ciclodextrinas, nanopartículas de sílica, dióxido de titânio P25 e nanocompósito de sílica e dióxido de titânio.

Foram determinadas as percentagens de redução do ácido isovalérico para as matrizes têxteis referidas. De acordo com a percentagem mínima de redução definida na norma para a atribuição de propriedades desodorantes, relativamente ao ácido isovalérico (85 %), foi possível afirmar que o tecido 100 % algodão, a malha 67 % liocel/33 % algodão e o tecido 100 % poliéster funcionalizado com dióxido de titânio P25, apresentam propriedades desodorantes. No entanto, os tecidos 100 % poliéster funcionalizados com nanocompósito e nanopartículas de sílica também apresentaram elevadas percentagens de redução. Relativamente às amostras têxteis funcionalizadas, foi possível determinar que o mecanismo de retenção de odores dominante terá sido a adsorção física do ácido isovalérico nos materiais.

Numa última fase do trabalho, foi determinada a capacidade de retenção dos compostos 2-nonenal e indol, nos tecidos de algodão, poliéster e mistura algodão/poliéster. De acordo com a percentagem mínima de redução definida na norma para a atribuição de propriedades desodorantes, relativamente a estes compostos (75 % para o 2-nonenal e 70 % para o indol), foi possível confirmar as propriedades desodorantes do tecido 100 % algodão.

Palavras Chave: Matrizes têxteis, Propriedades desodorantes, Cromatógrafo gasoso, Dióxido de titânio

Abstract

The present dissertation had as main objective to apply a recent regulatory methodology for measuring the ability of odor retention for several textile matrices. Only part 3 of the ISO 17299:2014 was applied, which is based on the use of a gas chromatograph with flame ionization detector. The odorous compounds tested were isovaleric acid, 2-nonenal and acetic acid, usually present in body odor and indole that is present in the odor of excrement.

In a first phase of the work several attempts were tested to optimize the operating conditions of gas chromatography for the determination of acetic acid (method B). However, it was not possible to apply the methodology for this compound, since, among other limitations, the condensation was observed even in the injection syringe, which prevented their determination.

In the second phase of the work, the operating conditions for the determination of the remaining compounds (method A) were optimized. We started by evaluating the ability of intrinsic retention of different textile structures (fabrics and knittings) with different compositions. The compound selected for this study was, initially, isovaleric acid, which is usually present in the odour of sweat. Textile matrices were tested with incorporation of agents capable of eliminating odors, such as β -cyclodextrins, silica nanoparticles, titanium dioxide P25 and a nanocomposite of silica and titanium dioxide.

The reduction percentages of isovaleric acid from the mentioned textile matrices were determined. According to the minimum percentage of reduction set in the standard for the award of deodorant properties, concerning isovaleric acid (85 %), it was possible to say that the fabric 100 % cotton, the knitting 67 % lyocell/33 % cotton and the fabric 100 % polyester functionalized with titanium dioxide P25, feature deodorant properties. However, the fabric 100 % polyester functionalized with the nanocomposite and silica nanoparticles also showed high percentages of reduction. Concerning the functionalized textile samples, it was possible to determine that the retention mechanism of odors was the physical adsorption of isovaleric acid in materials.

In a last phase of the work, the retention capacity of 2-nonenal and indole was determined in fabrics of cotton, polyester and cotton/polyester. According to the minimum percentage of reduction set in the standard for the award of deodorant properties, considering these compounds (75 % to 2-nonenal and 70 % for indole), it was possible to confirm the deodorant properties of 100 % cotton fabrics.

Key words: textile matrices, deodorant properties, GC, titanium dioxide

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Segunda-feira, 1 de fevereiro de 2016

(Ana Sofia Faria Areias)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Fontes de odores.....	3
2.2	Capacidade de retenção de odores em têxteis.....	6
2.2.1	Têxteis com propriedades desodorantes.....	8
2.3	Metodologias para aferição da capacidade de retenção de odores.....	10
2.3.1	Painel de avaliação sensorial	10
2.3.2	Nariz eletrónico	13
2.3.3	Cromatografia gasosa.....	13
3	Materiais e Métodos	16
3.1	Matrizes têxteis	16
3.1.1	Não funcionalizadas	16
3.1.2	Funcionalizadas.....	17
3.2	Preparação de soluções.....	18
3.3	Cromatografia gasosa.....	19
3.3.1	Procedimento experimental.....	21
3.3.2	Cálculo da percentagem de redução de odor	23
3.3.3	Quantificação dos compostos odoríferos.....	24
3.4	Caraterização textural de materiais.....	24
3.5	Painel de avaliação sensorial	25
4	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	27
4.1	Caraterização de matrizes têxteis não funcionalizadas	27
4.2	Caraterização de matrizes têxteis funcionalizadas	36

5	Conclusões	43
5.1	Objetivos Realizados	44
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	44
5.3	Apreciação final	44
Anexo 1	Retas de calibração	49
Anexo 2	Resultados obtidos	53
Anexo 3	Caraterização textural da sílica	61
Anexo 4	Avaliação sensorial.....	65

Índice de Figuras

<i>Figura 1- Glândulas da pele.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2- Componentes morfológicos da fibra de lã [14].</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3- Estrutura morfológica da fibra de algodão [15].</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4- Representação esquemática da estrutura da β-ciclodextrina [25].</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5- Avaliação da concentração de odor utilizando um olfatómetro [38].</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6- Sistema de cromatografia gasosa [43].</i>	<i>14</i>
<i>Figura 7- Equilíbrio entre a fase líquida e gasosa [44].</i>	<i>15</i>
<i>Figura 8- Estrutura química do ácido isovalérico.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 9- Estrutura química do 2-nonenal.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10- Estrutura química do indol.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 11- Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 12- Procedimento experimental referente ao método A.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 13- Procedimento experimental referente ao método B.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 14- Analisador de área B.E.T.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 15- Matrizes têxteis nos tubos de ensaio.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 16- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para diversas matrizes têxteis não funcionalizadas.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 17- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para tecidos com diferentes composições: algodão e poliéster.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 18- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para malhas com diferentes composições: lã, algodão e linho.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 19- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para malhas com diferentes composições: liocel e algodão.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 20- Capacidade de retenção dos vários compostos odoríferos para tecidos com diferentes composições: algodão e poliéster.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 21- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para o tecido 100 % algodão- controlo e funcionalizado.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 22- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para o tecido 100 % poliéster (controlo, nanocompósito, dióxido de titânio e sílica).</i>	<i>38</i>
<i>Figura 23- Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K para os vários materiais.</i>	<i>39</i>

<i>Figura 24- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para os vários materiais.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 25- Reta de calibração para o ácido isovalérico.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 26- Retas de calibração para o 2-nonenal e indol.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 27- Cromatogramas obtidos para o ensaio - tecido 100 % algodão.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 28- Método B.E.T. - $(P/P_0) / (n^a(1-P/P_0))$ vs pressão relativa.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 29- Classificação de intensidade de odor.</i>	<i>66</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1- Compostos odoríferos relativos a diferentes tipos de odor [37].</i>	14
<i>Tabela 2- Dimensão da matriz têxtil.</i>	16
<i>Tabela 3- Processamento e gramagem das várias matrizes têxteis.</i>	17
<i>Tabela 4- Condições experimentais dos ensaios cromatográficos - método A.</i>	20
<i>Tabela 5- Condições experimentais dos ensaios cromatográficos - método B.</i>	21
<i>Tabela 6- Percentagem mínima de redução para os diferentes compostos odoríferos [37].</i>	23
<i>Tabela 7- Escala de avaliação da intensidade de odor [37].</i>	26
<i>Tabela 8- Áreas do pico cromatográfico e respetiva média e desvio padrão, referente ao tecido 100 % algodão.</i>	28
<i>Tabela 9- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em diversas matrizes têxteis.</i>	31
<i>Tabela 10- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em matrizes têxteis com diferentes composições: algodão e poliéster.</i>	32
<i>Tabela 11- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em matrizes têxteis com diferentes composições: lã, algodão e linho.</i>	33
<i>Tabela 12- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em matrizes têxteis com diferentes composições: liocel e algodão.</i>	34
<i>Tabela 13- Quantidade adsorvida de 2-nonenal em matrizes têxteis com diferentes composições: algodão e poliéster.</i>	36
<i>Tabela 14- Quantidade adsorvida de indol em matrizes têxteis com diferentes composições: algodão e poliéster.</i>	36
<i>Tabela 15- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico para o tecido 100 % poliéster (controlo, funcionalizado com nanocompósito, dióxido de titânio e sílica).</i>	38
<i>Tabela 16- Parâmetros texturais dos vários materiais.</i>	40
<i>Tabela 17- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico para os vários materiais.</i>	41
<i>Tabela 18- Massas de ácido isovalérico e áreas obtidas para várias soluções padrão.</i>	49
<i>Tabela 19- Limites de deteção e quantificação para o 2-nonenal e indol.</i>	52
<i>Tabela 20- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % lã.</i>	53
<i>Tabela 21- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster.</i>	54

<i>Tabela 22- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % algodão.</i>	54
<i>Tabela 23- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % lã.</i>	54
<i>Tabela 24- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % poliéster.</i>	54
<i>Tabela 25- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % linho.</i>	55
<i>Tabela 26- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % liocel.</i>	55
<i>Tabela 27- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 81 % algodão e 19 % poliéster.</i>	55
<i>Tabela 28- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho.</i>	55
<i>Tabela 29- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 67 % liocel e 33 % algodão.</i>	56
<i>Tabela 30- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão (controlo).</i>	56
<i>Tabela 31- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão (β-ciclodextrinas).</i>	56
<i>Tabela 32- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster funcionalizado com nanocompósito.</i>	57
<i>Tabela 33- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster funcionalizado com TiO₂ P25.</i>	57
<i>Tabela 34- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster funcionalizado com SiO₂.</i>	57
<i>Tabela 35- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao nanocompósito.</i>	58
<i>Tabela 36- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao TiO₂ P25.</i>	58
<i>Tabela 37- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à SiO₂.</i>	58
<i>Tabela 38- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão.</i>	59
<i>Tabela 39- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster.</i>	59

<i>Tabela 40- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 81 % algodão e 19 % poliéster.</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 41- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 42- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 43- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 81 % algodão e 19 % poliéster.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 44- Valores experimentais da isotérmica.</i>	<i>62</i>

Notação e Glossário

a_m	área ocupada por uma molécula adsorvida	$m^2 \text{ molécula}^{-1}$
LD	limite de deteção	ng
LQ	limite de quantificação	ng
n_m^a	capacidade da monocamada	mol g^{-1}
N_A	número de Avogadro	molécula mol^{-1}
n^a	quantidade adsorvida por unidade de massa	mol g^{-1}
ORR	percentagem de redução de odor	%
P	Pressão	
P_0	pressão de saturação	
S_b	área média do composto gasoso sem a matriz têxtil	counts
$S_{B.E.T.}$	área específica do sólido	$m^2 g^{-1}$
S_m	área média do composto gasoso com a matriz têxtil	counts
V^a	volume adsorvido por unidade de massa	$\text{cm}^3 \text{ PTN g}^{-1}$
V_p	volume de poros	$\text{cm}^3 g^{-1}$
V_{sat}^a	volume máximo adsorvido	$\text{cm}^3 \text{ PTN g}^{-1}$
V_M^l	volume molar do azoto líquido	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
V_M^g	volume molar dos gases ideais	$\text{cm}^3 \text{ PTN mol}^{-1}$

Letras gregas

σ desvio padrão

Lista de Siglas

B.E.T.	Brunauer- Emmett- Teller
CEIIA	Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel
CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GC	Cromatógrafo Gasoso
UV	Ultravioleta

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Hoje em dia os consumidores cada vez mais procuram produtos variados capazes de reterem os maus odores do meio circundante. A presente tese de mestrado teve como principal objetivo aplicar uma metodologia normativa recente para aferir a capacidade de retenção de odores por várias matrizes têxteis. As atividades desenvolvidas durante o projeto foram realizadas no Laboratório de química do CeNTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes), no Laboratório do CITEVE e no Laboratório de Catálise e Materiais da FEUP.

Este projeto surgiu da necessidade de caracterizar de forma objetiva as propriedades desodorantes, contrariamente aos métodos subjetivos utilizados. Assim aplicou-se a Norma ISO 17299: 2014, otimizando algumas condições operatórias do cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama.

O trabalho teve ainda como objetivo selecionar e testar uma diversidade de matrizes têxteis com ou sem tratamentos anti-odor, de forma a quantificar as respetivas propriedades desodorantes.

1.2 Apresentação da Empresa

O Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, CeNTI, localiza-se em Vila Nova de Famalicão e foi fundado em 2006. Resulta de uma intensa parceria de 3 Universidades, 2 Centros Tecnológicos e um Instituto de Novas Tecnologias, todos reconhecidos pela sua relevância nacional e internacional: a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro, o CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro e o CEIIA - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel. O CeNTI desenvolve novos materiais funcionais e inteligentes destinados a três grandes áreas, nomeadamente automóvel e aeronáutica, saúde, proteção e bem-estar, e arquitetura e construção.

O CeNTI providencia investigação e desenvolvimento (I&D) nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (materiais, química, eletrónica e biológica) às ciências (química e física), sendo por isso composto por uma equipa multidisciplinar. Algumas competências do CeNTI baseiam-se no desenvolvimento de fibras multicomponentes, revestimentos multifuncionais, materiais e dispositivos inteligentes e sistemas eletrónicos orgânicos e incorporados. O trabalho do CeNTI desenvolve-se essencialmente em parceria com empresas

nacionais e internacionais (como a Decathlon, Sonae indústria, Riopelle, Flexitex, CIN, entre outros) estabelecida a partir das necessidades e as oportunidades das mesmas.

1.3 Contributos do Trabalho

Neste projeto aplicou-se uma metodologia normativa recente e quantificou-se as propriedades desodorantes em várias matrizes têxteis sem e com funcionalização. A principal inovação da dissertação foi a investigação e caracterização de matrizes têxteis fornecidas pelo CeNTI.

1.4 Organização da Tese

A tese encontra-se dividida em cinco capítulos: introdução, contexto e estado da arte, materiais e métodos, apresentação e discussão dos resultados e conclusões.

No capítulo 2 refere-se o Estado da Arte, no qual se faz uma breve contextualização do projeto, abordando as diversas fontes e a capacidade de retenção de odores desagradáveis em têxteis, assim como as várias metodologias.

No capítulo 3 apresenta-se as matrizes têxteis e as soluções utilizadas, bem como os procedimentos experimentais para avaliar a capacidade de retenção nos têxteis.

No capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos e a respetiva discussão das propriedades desodorantes nos têxteis ao longo do projeto.

Por último, no capítulo 5 é feito um breve resumo de todo o trabalho realizado, abordando as principais conclusões e sugestões de possíveis trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Fontes de odores

De um modo geral, as pessoas libertam diferentes compostos voláteis e não voláteis, dependendo da sua genética, alimentação, stress e estado imunológico. Os compostos voláteis podem ser libertados de várias partes do corpo humano como: axilas, pés, cavidade oral, excrementos, entre outros [1].

A formação de odores desagradáveis no corpo humano é causada pela biotransformação microbial de secreções naturais inodoras em compostos odorosos voláteis [2]. Na superfície da pele, principalmente nas axilas, existem muitos microrganismos que se desenvolvem rapidamente em condições quentes e húmidas causando odores desagradáveis. O odor corporal depende da atividade das glândulas sudoríparas da pele, da contaminação microbiana e do metabolismo do indivíduo [3].

No final do ano 1900 surgiram estudos relacionados com o controlo de odores desagradáveis provenientes das axilas. Os cientistas explicaram a estrutura e a função das glândulas sudoríparas humanas e o papel da microflora bacteriana na pele. A caracterização das secreções axilares e das bactérias da pele levou a várias estratégias no controlo de odor, como a redução da transpiração através do bloqueio das glândulas sudoríparas e da diminuição dos microrganismos sobre a superfície do corpo humano [4]. Recentemente, David Gower demonstrou a presença de esteróides odoríferos voláteis, androstenol e androstenona, nas axilas. Estes compostos foram identificados e quantificados por radioimunoensaio e técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa [5].

O corpo humano tem 3 a 4 milhões de glândulas sudoríparas que se dividem em dois tipos: écrinas e apócrinas. O número de glândulas sudoríparas de uma pessoa é fixo e não aumenta com a idade. As glândulas sudoríparas apócrinas são maiores que as glândulas sudoríparas écrinas e diferem na sua estrutura e função [4, 6]. As glândulas écrinas abrem-se diretamente na superfície da pele através de poros sudoríparos e dividem-se em duas partes: a porção profunda glomerular e o canal excretor. Enquanto as glândulas apócrinas abrem-se nos folículos pilosos como se ilustra na Figura 1 [7].

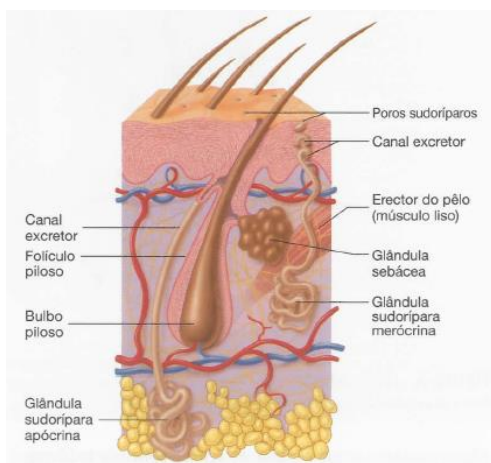


Figura 1- Glândulas da pele.

O suor produzido nas glândulas sudoríparas écrinas é caracterizado como um líquido claro e quase inodoro, composto principalmente por água - cerca de 99 % - e por alguns sais - como o cloreto de sódio, amoníaco, ureia, ácido úrico e ácido láctico. Estas glândulas encontram-se distribuídas por toda a superfície do corpo humano e são usadas no controlo da temperatura corporal. O suor produzido por estas permite a diminuição da temperatura corporal por evaporação, exceto quando se pratica exercício físico [3, 6, 7].

A partir das glândulas sudoríparas apócrinas liberta-se o suor que é responsável pela formação de odores desagradáveis feromonais relacionados com a transpiração. Estas encontram-se ao lado das glândulas écrinas em várias partes do corpo, nas axilas, pálpebras, cavidades nasais e auditivas e nas áreas genitais, tornando-se ativas na puberdade. O suor recém-produzido quando atinge a superfície da pele é absolutamente inodoro. Após o contato com os microrganismos presentes na superfície da pele é que o seu odor se torna mais ou menos desagradável, sendo mais viscoso e proteico que o proveniente das glândulas écrinas [3, 6].

A partir de estudos microbiológicos desenvolveram-se métodos tradicionais de cultura que permitiram caracterizar a microflora axilar. Esta é composta principalmente por bactérias gram-positivas dos géneros *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Corynebacterium* e *Propionibacterium*. As espécies de *Staphylococcus* ou corineformes aeróbios (predominantemente espécies de *Corynebacterium*) prevalecem nas axilas, e em minoria a espécie *Propionibacterium*. Por sua vez, a presença de *Staphylococcus* nas axilas está relacionada com um odor tipo ácido fraco (não apócrino) [2].

A produção de odores desagradáveis nas axilas é devida principalmente ao elevado número de bactérias tais como: os aeróbios totais e corineformes aeróbios (essencialmente espécies *Corynebacterium*), e com baixa percentagem as espécies de *Micrococcus* [2].

Para além dos compostos já referidos relativos ao odor axilar foram também identificados os alcanóis sulfanilo e ácidos gordos voláteis como o ácido isovalérico, acético e propanoico. Os *Staphylococcus* transformam os aminoácidos alifáticos presentes no suor écrino como a leucina em compostos odoríferos como o ácido isovalérico [2, 8].

A formação de diferentes tipos de odores depende da composição da microflora da pele em várias partes do corpo de cada pessoa. Verifica-se que o odor proveniente das axilas é diferente do odor ligeiramente ácido da pele originado pelo suor écrino [3]. Normalmente, as glândulas sudoríparas estão mais ativas nos homens do que nas mulheres, o que leva os homens a transpirem mais e terem um odor mais forte [9].

O odor corporal consiste em vários tipos de compostos odoríferos. Investigações revelaram que os compostos voláteis presentes no odor corporal são álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres, éteres, hidrocarbonetos, entre outros. O composto 2- nonenal é um aldeído insaturado com um odor desagradável gorduroso que foi detetado por cromatografia gasosa apenas em pessoas com idade superior a 40 anos. Verificaram ainda que a quantidade de 2- nonenal presente no odor corporal tende a aumentar com a idade [10].

Estudos experimentais identificaram os compostos voláteis responsáveis pelo odor desagradável nos excrementos humanos (fezes e urina) através de cromatografia gasosa. Verificaram que cerca de 90 % dos compostos odoríferos foram ácidos gordos (ácido acético, ácido propanoico e ácido butanoico). Foram também identificados em menor quantidade o amoníaco, indol, escatol, piridina, sulfureto de hidrogénio e metanotiol [1].

Nas últimas décadas tornou-se cada vez mais importante prevenir a formação de odores desagradáveis, principalmente nas axilas. Assim foram desenvolvidos produtos desodorizantes e antitranspirantes de forma a eliminar estes odores [11]. Os desodorizantes contêm agentes antibacterianos que evitam a formação de odores desagradáveis. Relativamente aos produtos antitranspirantes, estes controlam a transpiração através de sais de alumínio dissolvendo-se na superfície da pele e formando um gel, diminuindo assim a produção de suor. A eficácia dos produtos antitranspirantes pode ser avaliada por vários métodos como: gravimétrico, de evaporação da água, electrodérmico, de coloração, entre outros. Relativamente à eficácia dos produtos desodorizantes esta pode ser percebida através de avaliações sensoriais e microbiológicas [12]. Uma das desvantagens apontada à utilização dos desodorizantes ou de antitranspirantes é que deixam manchas na roupa causando uma situação constrangedora. Foram testados 18 produtos cosméticos de forma a verificar qual deles apresenta melhor desempenho desodorizante e antitranspirante e concluíram que são os de Rexona Men Cobalt Dry e Rexona Invisible Aqua para homem e mulher, respetivamente. Com os resultados obtidos

confirmaram que os produtos mais caros nem sempre são os melhores como é o caso do Vichy [9].

2.2 Capacidade de retenção de odores em têxteis

As fibras têxteis são utilizadas como matéria-prima na fabricação de tecidos e malhas. As fibras podem ser classificadas segundo a sua origem em naturais, artificiais e sintéticas. Relativamente às fibras naturais, estas ocorrem naturalmente em plantas (origem vegetal) como o algodão e linho ou em animais (origem animal) como a lã e a seda. As fibras artificiais incluem a viscose e o liocel, e as sintéticas, a poliamida e o poliéster [13].

A lã é uma fibra natural proteica e biodegradável proveniente do pelo de ovelha sendo muito utilizada na indústria têxtil. É uma fibra composta por queratina e contém vários elementos químicos como o carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre. O elevado teor de enxofre deve-se principalmente à presença de cistina formada por uma ligação de dissulfureto. Na Figura 2 apresenta-se a estrutura morfológica da fibra de lã que é constituída por dois componentes: o córtex e a cutícula. O córtex determina as propriedades mecânicas sendo constituído por células corticais dispostas paralelamente em relação ao eixo da fibra e ocupando cerca de 90 % desta. Enquanto a cutícula é formada por três camadas que rodeiam o córtex: endocutícula, exocutícula e epicutícula. A epicutícula é a camada externa hidrofóbica rica em enxofre (35 %) e contém o ácido 18-metilcosanóico que envolve um núcleo hidrofílico. A camada exocutícula intermédia contém cerca de 20 % de enxofre e por fim a camada interna tem um baixo teor de enxofre sendo mais fácil a permeabilidade de compostos [14, 16].

A lã é uma fibra higroscópica que absorve uma elevada quantidade de água reduzindo o odor corporal. Esta também pode absorver alguns compostos orgânicos voláteis que irão permanecer no interior do núcleo da fibra [15].

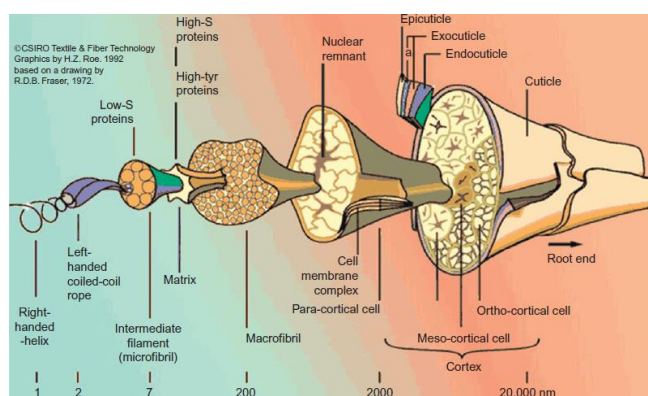


Figura 2- Componentes morfológicos da fibra de lã [14].

O algodão é uma fibra natural proveniente das sementes da planta do algodoeiro do género *Gossypium* e possui diversas características que a tornam a mais usada (cerca de 50 %) na produção de vestuário. São muitas as propriedades atrativas como o facto de ter uma boa capacidade de absorção e ser confortável. Relativamente à sua composição, a fibra de algodão é composta maioritariamente por celulose (94 %) sendo o restante constituído por ceras, proteínas, minerais, substâncias pécicas, entre outros. Na Figura 3 ilustra-se a estrutura morfológica da fibra de algodão que é composta pela cutícula, uma parede primária e secundária e lúmen. A camada externa da fibra, a cutícula é constituída principalmente por ceras formando uma superfície fina. Quanto à parede primária é composta por fibrilas maioritariamente por celulose amorfa e por outras substâncias como pectinas e proteínas que estão dispostas num padrão cruzado. A maior parte da fibra encontra-se na parede secundária formada por celulose na forma de fibrilas cristalinas e finalmente o lúmen é um canal central da fibra que contém proteínas.

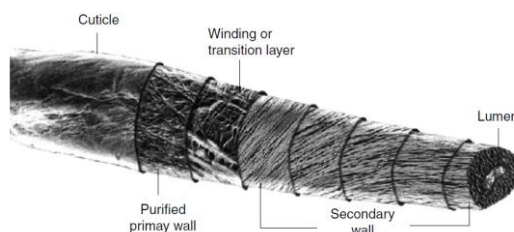


Figura 3- Estrutura morfológica da fibra de algodão [15].

Uma das principais vantagens da utilização de vestuário produzido a partir de fibras de algodão é a deste conseguir absorver uma quantidade elevada de suor libertado pelo corpo humano, uma vez que as fibras de algodão contêm grandes quantidades de grupos hidroxilo (OH) que são hidrofílicos. No entanto, as fibras de algodão secam lentamente, proporcionando assim um ambiente ótimo para o desenvolvimento de microrganismos [15, 17].

O linho é uma fibra brilhante natural derivado de uma planta herbácea do género *Linum usitatissimum* L. O caule da planta contém elevados filamentos com comprimentos diferentes sendo aproveitados na fabricação de tecidos com boa capacidade de absorção, fresco e tem uma elevada tenacidade. O composto principal das fibras de linho é a celulose mas também são constituídas em menor quantidade por ceras, hemicelulose, lenhina e pectina. A pectina é responsável pela ligação entre as fibras ao caule onde uma parte deve ser removida através de um processo de maceração. De forma a ter um melhor desempenho de produtos têxteis contendo linho são utilizadas várias misturas de linho com outras fibras como o algodão, viscose e poliéster [15, 18].

A fibra de liocel é uma fibra química artificial produzida através da celulose derivada da polpa da madeira de árvores, principalmente eucaliptos. O processo consiste na dissolução

da polpa da madeira numa solução de óxido de amina sendo de seguida transformado em fibras por fiação e o solvente extraído. As fibras de liocel apresentam muitas características que o levam a ser bastante atrativo no mercado com diversas aplicações como a produção de vestuário, colchas, colchões e cobertores. São muitas as vantagens referentes à fibra como ter uma elevada capacidade de absorção e resistência, ser biodegradável, confortável e suave. A força da fibra do liocel é semelhante ao poliéster e é mais forte do que o algodão e todas as fibras químicas. É também uma fibra sustentável uma vez que utiliza recursos naturais e renováveis como matéria-prima. Esta combina bem com outras fibras como o linho, seda, lã, algodão, viscose e poliéster resultando uma fibra com melhores características [19, 20].

Atualmente existem vários tipos de poliésteres caracterizados pelo grupo funcional éster na cadeia principal. Na indústria têxtil, o poliéster mais usado é o politereftalato de etileno produzido a partir de uma reação entre o etilenoglicol e o ácido tereftálico [21]. Este tem uma boa resistência ao desgaste e uma boa estabilidade dimensional e química. Contudo, as fibras de poliéster apresentam uma superfície hidrofóbica, não conseguindo absorver facilmente a água, pois não apresentam grupos polares na estrutura do polímero [13, 22].

2.2.1 Têxteis com propriedades desodorantes

A partir de fontes externas (como fumo do cigarro e resíduos) e fontes internas (como suor e excremento), o odor é libertado e introduzido nos têxteis. O desenvolvimento de odor nos têxteis pode continuar a permanecer mesmo após terem sido retirados do corpo. Apesar das pessoas procederem à sua lavagem, há evidências de que esta nem sempre remove totalmente os odores. Na indústria têxtil, a produção de têxteis com propriedades desodorantes assenta em dois princípios. Uma das abordagens baseia-se num mecanismo ativo, e inclui o tratamento de têxteis com compostos antimicrobianos, que têm como objetivo inibir o desenvolvimento de microrganismos, como bactérias. Uma vez que o odor desagradável nos têxteis é produzido pelas bactérias, os agentes antimicrobianos, ao impedir a proliferação de bactérias, podem evitar a formação de odores nos têxteis. Uma segunda abordagem envolve a utilização de compostos com capacidade de eliminação de odores, como sendo zeólitos, carvão ativado, sílicas porosas, ciclodextrinas e dióxido de titânio. Neste caso, os mecanismos dominantes envolvidos, de natureza passiva, serão a adsorção física nos poros (zeólitos, carvão ativado, sílicas porosas) e a formação de complexos de inclusão com as ciclodextrinas, bem como a ação fotocatalítica do dióxido de titânio [23, 24].

As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos compostos por unidades de glicopiranosose unidas por ligações $\alpha - 1,4$ originando três tipos principais: α -ciclodextrina, β -ciclodextrina e γ -ciclodextrina compostas por seis, sete e oito unidades de glicose, respetivamente. Na Figura 4 apresenta-se a estrutura química da β -ciclodextrina. A sua estrutura tem uma forma tronco-

cônica sendo caracterizada por uma cavidade interna hidrofóbica e uma superfície externa hidrofílica. Estudos revelaram que as ciclodextrinas são solúveis em água uma vez que têm grupos hidroxilo secundários que se localizam na extremidade mais larga e grupos hidroxilo primários na outra extremidade. As ciclodextrinas são capazes de formar complexos de inclusão pois incluem moléculas no interior da sua cavidade [25]. Estas são biodegradáveis, não são tóxicas e conseguem reduzir o odor a suor através da incorporação dos compostos do suor dentro das cavidades das ciclodextrinas nos têxteis [26].

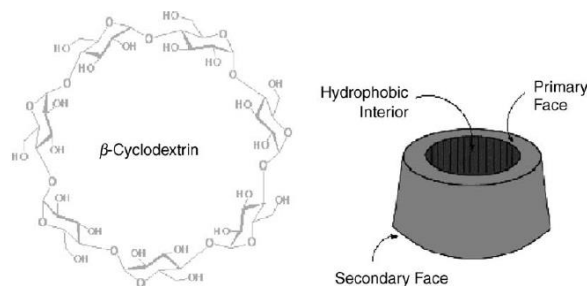


Figura 4- Representação esquemática da estrutura da β -ciclodextrina [25].

O produto comercial Febreze, aplicado na eliminação de odores desagradáveis, é composto principalmente por β -ciclodextrinas. Este produto, que se apresenta sob a forma de spray, neutraliza os maus odores no ar ambiente, podendo também ser aplicado em têxteis, até estes ficarem ligeiramente húmidos. Os maus odores ficam encapsulados no interior das β -ciclodextrinas após a secagem do têxtil.

Relativamente ao dióxido de titânio, este possui propriedades fotocatalíticas, tendo sido no Japão que surgiram as primeiras aplicações em têxteis. Este composto, por ação da luz UV, degrada os compostos poluentes no ar, e também elimina o mau odor e pode remover manchas. O dióxido de titânio promove a absorção da radiação ultravioleta no substrato têxtil, conduzindo à formação de radicais livres, que decompõem os compostos orgânicos. Zhang testou o desempenho desodorante de fibras de poliéster com diferentes quantidades de fotocatalisador. O teste experimental consistiu na medição da concentração de amoníaco na fibra através de um tubo detetor numa câmara climática com lâmpadas fluorescentes após 12 horas de exposição. A partir dos resultados obtidos, Zhang concluiu que quanto maior é a quantidade de fotocatalisador na fibra, maior a redução de amoníaco e consequentemente, o desempenho desodorante [27].

Sciessent desenvolveu uma tecnologia anti odor “Lava”, que utiliza como adsorvente zeólitos constituídos por minerais provenientes de cinzas vulcânicas. Devido à sua elevada área superficial, os zeólitos adsorvem as moléculas odoríferas nos têxteis. Durante a lavagem, as moléculas odoríferas são libertadas, permitindo assim uma regeneração da tecnologia [28].

A empresa Japonesa SEIREN desenvolveu têxteis desodorantes DEOSET muito eficientes que contêm nanopartículas cerâmicas que adsorvem o odor e o ião metálico decompõe o odor. A combinação destes dois compostos produz um efeito desodorante rápido e uma boa resistência à lavagem.

De seguida serão apresentados produtos comerciais com compostos antimicrobianos.

A empresa Quick-Med Technologies desenvolveu uma tecnologia inovadora antimicrobiana Stay Fresh® que consiste num tratamento com peróxido de hidrogénio aplicado durante o acabamento têxtil, inibindo o desenvolvimento de bactérias e fungos que causam odores desagradáveis. Stay Fresh® tem uma boa durabilidade, não é irritante para a pele e é eficaz contra as bactérias geradas [29].

Patagonia comercializa artigos de vestuário, Polygiene®, que usa baixas concentrações de cloreto de prata. Este tratamento é aplicado na fase final de produção têxtil e impede o desenvolvimento de bactérias causadoras do mau odor, não provocando irritações na pele [30].

A empresa Everest Textile comercializa têxteis desodorantes e com agentes antibacterianos como o quitosano e cloreto de prata revestido com dióxido de titânio. Estes têxteis são eficazes na eliminação do odor e confortáveis, sendo muito aplicados em artigos de vestuário interior e desportivo.

Na França houve o lançamento de um novo produto comercial desodorizante desinfetante para têxteis, Sanytol, em 2012. Este permite a eliminação 99 % de bactérias, fungos e vírus, prevenindo algumas doenças ou irritações da pele. O produto é pulverizado nos têxteis sob a forma de spray que contêm agentes biocidas ativos e garantem uma secagem rápida. No ano 2013 o produto foi eleito como produto do ano no grande prémio de inovação de marketing.

Outra abordagem para eliminação de odores desagradáveis em têxteis consiste na utilização de fragrâncias que apenas mascaram o mau odor. A Tanatex vende uma solução designada Bayscent® aplicada no acabamento têxtil, que funciona como “neutralizador” de odores como os provenientes do fumo do cigarro e suor, entre outros. A fragrância está microencapsulada, e as microcápsulas podem ser aplicadas a todos os tipos de têxteis, resistindo pelo menos a 15 lavagens domésticas (30 °C) [31].

2.3 Metodologias para aferição da capacidade de retenção de odores

2.3.1 Painel de avaliação sensorial

Os odores são substâncias voláteis que quando inalados entram na cavidade nasal das pessoas. Um método prático para avaliar o odor são as medidas sensoriais que se baseiam no

olfato humano para detetar o composto odorífero [32]. Através de assessores humanos avalia-se e caracteriza-se a resposta humana à presença de compostos químicos odoríficos no ar inalado [33]. Os assessores devem ser treinados com formação adequada e testados usando um odor de referência como o n-butanol de forma a determinar a sensibilidade olfativa individual [34]. O odor de referência pode ainda ser um composto presente no odor axilar como soluções de ácido isovalérico, ácido 3-metil-2-hexanóico, androstenol e androstenona [35]. O painel de avaliação sensorial deverá ser composto por um número igual de homens e mulheres, uma vez que o odor axilar percebido pelas mulheres é compreendido de forma diferente pelos homens [12]. No entanto, algumas pessoas não podem pertencer a um painel como fumadores, grávidas, pessoas alérgicas, entre outras. Além disso, os assessores devem cumprir alguns requisitos como não utilizarem perfumes e desodorantes, não comerem pelo menos 30 minutos antes de começar a avaliação sensorial e estarem dispostos a estar presentes 15 minutos antes na sala, de forma a adaptar-se às condições ambientais do teste [36]. A sala onde se realizam os testes sensoriais deve ser mantida a uma temperatura de 20 °C e humidade relativa de 65 % ou uma temperatura de 23 °C e humidade relativa de 50 % [37].

A avaliação sensorial pode ser dividida em duas categorias: medidas objetivas na qual o nariz e algum tipo de equipamento de diluição são utilizados e medidas subjetivas na qual o nariz é utilizado sem qualquer equipamento [33].

Nas medidas sensoriais objetivas é utilizado um olfatómetro que consiste em diluir a amostra odorante com ar puro, a fim de determinar a concentração do odor como ilustrado na Figura 5 [33].

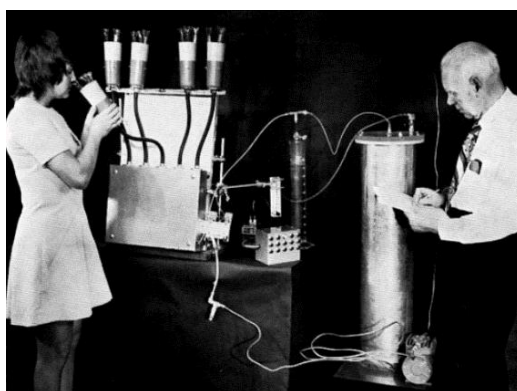


Figura 5- Avaliação da concentração de odor utilizando um olfatómetro [38].

Existem duas técnicas de diluição. A técnica mais utilizada consiste na diluição da amostra odorante com ar puro por forma a determinar o fator de diluição em que 50 % do painel de assessores começa a detetar algum odor. A concentração de odor é definida como o número de diluições necessárias para alcançar o limite de deteção e é expressa em unidades de odor por metro cúbico de ar (ou_E/m^3) [33].

A outra forma de diluição consiste em comparar a amostra odorante com um odor de referência, ou seja, a amostra ou o odor de referência é diluído até que a intensidade percebida em cada caso seja a mesma. O resultado é expresso como uma concentração equivalente a esse gás [33]. Investigações recentes mediram o suor artificial após 20 horas através de um olfatômetro e verificaram que a lã teve pouca evaporação de odor ($72 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) provavelmente devido à sua hidrofobicidade, de seguida o algodão ($256 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) e por último o poliéster com uma maior concentração ($304 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) [39].

Relativamente às medidas sensoriais subjetivas, os parâmetros que podem ser avaliados são a intensidade, o caráter e o tom hedónico.

A intensidade do odor é uma medida da força relativa do odor acima do limite de deteção e está relacionada com a concentração do odor. O método mais utilizado na medição da intensidade do odor é comparar a intensidade de um odor com diferentes intensidades de um odor de referência com concentrações conhecidas [36]. Os assessores devem avaliar a intensidade da amostra de acordo com uma escala. A escala mais utilizada na intensidade do odor de suor na axila tem cinco categorias, de ‘nenhum odor’ a ‘odor muito forte’ [11]. Geralmente a intensidade do odor aumenta com a concentração do odor [40].

Contudo, como já foi dito, a intensidade de odor produzido nas axilas depende da composição da microflora da pele da pessoa e pode variar de dia para dia. Estudos realizados revelaram que os tecidos de poliéster foram percebidos como tendo um odor mais intenso que os tecidos de lã [35]. Experiências efetuadas com a utilização de meias produzidas a partir de diferentes fibras verificaram que as meias de poliéster apresentaram uma elevada intensidade de odor, seguida das fibras de lã, algodão e acrílico com uma intensidade de odor de 2. As fibras Modal e linho foram as que tiveram menor intensidade - 1. Também foi comparada a intensidade do odor absorvido por diferentes massas: meias finas e grossas. Os resultados obtidos mostraram que as meias mais grossas tendem a libertar menos odores do que as meias mais finas [32].

A avaliação do parâmetro tom hedónico é uma medida da agradabilidade ou desagradabilidade de um odor. Os membros de um painel de avaliadores pontuam o tom hedónico percebido numa escala que vai de extremamente desagradável (-4) a extremamente agradável (+4) [40].

Finalmente, o caráter do odor também conhecido por qualidade é uma propriedade que identifica o odor e permite distinguir de outros tipos de odores com a mesma intensidade. O odor é caracterizado a partir de uma lista de descritores pré-definida por termos como: águas residuais, peixe, lixívia, terras, entre outros [40].

No entanto, um painel de avaliação sensorial apresenta algumas limitações como o elevado custo na constituição, treino e mobilização das pessoas para a sala de análise e a subjetividade da resposta humana uma vez que a perceção do odor depende de pessoa para pessoa [33]. Geralmente as mulheres são mais sensíveis e têm limites de deteção de odor mais baixos em comparação com os homens e a capacidade de detetar um odor diminui com o aumento da idade, principalmente depois dos 60 anos [36].

2.3.2 Nariz eletrónico

Uma alternativa às medidas sensoriais por um painel é a utilização de um nariz eletrónico capaz de imitar o nariz humano na deteção de odores. Estes ‘narizes’ são compostos por um conjunto de sensores de gases que transformam as variáveis químicas em sinais elétricos sendo transmitidos a um computador e comparados com padrões. Na determinação de odores corporais provenientes das axilas, os sensores mais utilizados são de óxidos metálicos. No entanto, o nariz eletrónico apresenta algumas desvantagens como sendo a alteração da sensibilidade do sensor com a humidade e a fraca deteção de compostos com baixas concentrações e pressões de vapor [29, 37].

2.3.3 Cromatografia gasosa

De forma a contrariar as limitações das várias metodologias de medição de odor surgiu a necessidade de um procedimento normativo para avaliar com objetividade as propriedades desodorantes de matrizes têxteis diversas. A indústria têxtil tem apostado cada vez mais no desenvolvimento de produtos têxteis desodorantes, tendo surgido a necessidade de os caracterizar de forma objetiva e expedita. Recentemente, em março de 2014, foi publicada uma Norma que tem como objetivo avaliar a eficácia desodorante de têxteis: Norma ISO 17299: Textiles-Determination of deodorant property.

A parte 1 da Norma define os principais compostos odoríferos e os vários métodos experimentais que permitem medir a percentagem de redução de odor em diversos produtos têxteis como tecidos, malhas, fibras, fios e fitas.

Os odores desagradáveis mais comuns, como o odor a suor, corporal, excremento, cigarro e resíduos estão associados a compostos químicos odoríferos específicos, como se pode observar pela Tabela 1.

Tabela 1- Compostos odoríferos relativos a diferentes tipos de odor [37].

Composto odorífero	Tipo de odor					Método
	Suor	Corporal	Excremento	Cigarro	Resíduos	
Amoníaco	X	X	X	X	X	
Ácido acético	X	X	X	X		B
Ácido isovalérico	X	X				A
2-nonenal		X				A
Acetaldeído				X		
Metanotiol			X		X	
Sulfureto de hidrogénio			X	X	X	
Indol			X			A
Piridina				X		
Trimetilamina					X	

A Norma descreve quatro métodos para determinar as propriedades desodorantes em têxteis como o tubo detetor, cromatografia gasosa, amostragem de condensação e por sensores semicondutores de óxido metálico. Neste projeto aplicou-se a parte 3 da Norma, que se baseia na utilização de um cromatógrafo gasoso, e que estabelece dois métodos - A e B, consoante o composto odorífero a determinar (Tabela 1).

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de componentes de misturas de forma a obter informações sobre as suas composições moleculares [42]. Na Figura 6 apresenta-se um esquema de um cromatógrafo gasoso.

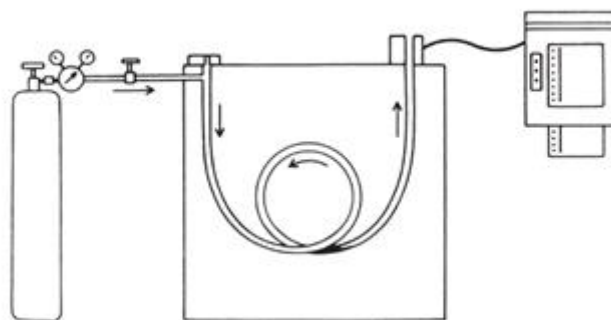


Figura 6- Sistema de cromatografia gasosa [43].

A amostra é introduzida na porta de injeção previamente aquecida onde é vaporizada e transportada para a coluna. Esta é arrastada ao longo da coluna cromatográfica através de um gás de arraste até ao detetor que emite um sinal elétrico. Por fim, o sinal é analisado num sistema de dados originando um cromatograma.

A fase móvel (gás de arraste) deve ser de elevada pureza e inerte de forma a não interagir com a amostra. Existem dois modos de injeção: *split* ou *splitless*. A injeção *split* consiste na vaporização da amostra, na qual uma parte passa para a coluna mas a maior parte sai através de uma válvula. Quanto à injeção *splitless* tem a válvula de separação inicialmente fechada durante o período de injeção. Após um tempo pré-determinado a válvula é aberta para remover vestígios de vapores que podem entrar na coluna.

O detetor de ionização de chama é o detetor mais utilizado em cromatografia gasosa. O gás que sai da coluna e chega ao detetor é misturado com hidrogénio e oxigénio e queimado numa chama produzindo iões que formam uma corrente transformando-se num sinal. As principais vantagens deste detetor são uma boa sensibilidade e linearidade, simplicidade, capacidade de adaptação a todos os tamanhos de colunas e o seu baixo custo. Contudo existem algumas desvantagens como a limitação a amostras voláteis, a dificuldade na preparação das amostras e a necessidade de se dispor de espectroscopia de massa de modo a confirmar a identidade dos picos observados [43].

Neste trabalho, a preparação da amostra baseia-se numa técnica de extração por *headspace* estático. O princípio desta técnica consiste no equilíbrio entre a amostra e a fase gasosa levando à partição do soluto pelas duas fases. Os principais fatores que determinam a quantidade de analito extraído para a fase gasosa são o coeficiente de partição e os volumes da fase líquida (V_L) e da fase gasosa (V_G) [43]. O coeficiente de partição é determinado pela razão entre a concentração do analito na fase líquida e na fase gasosa. Esta técnica é realizada através da introdução da amostra (líquida ou sólida) num frasco selado e mantido a uma temperatura constante por um determinado período de tempo até ser atingido o equilíbrio. Na Figura 7 encontra-se o princípio da técnica do *headspace* estático [44].

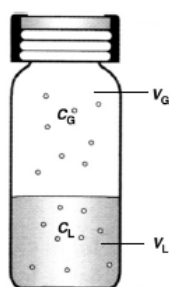


Figura 7- Equilíbrio entre a fase líquida e gasosa [44].

3 Materiais e Métodos

Neste projeto pretendeu-se aplicar a metodologia normativa recente para avaliar a capacidade de retenção de compostos odoríferos em várias matrizes têxteis, com recurso a cromatografia gasosa [45]. Este procedimento normativo divide-se em dois métodos (A e B), aplicados a diferentes compostos odoríferos (Tabela 1) e que diferem na forma como estes compostos são postos em contacto com a matriz têxtil. No método A o composto odorífero é injetado de modo a não tocar na matriz têxtil, enquanto no método B a injeção do composto odorífero faz-se diretamente na matriz têxtil.

Numa primeira fase, selecionaram-se as matrizes têxteis para a quantificação das propriedades desodorantes.

3.1 Matrizes têxteis

Na Tabela 2 encontra-se a dimensão das matrizes têxteis a utilizar consoante o método selecionado - A ou B [45].

Tabela 2- Dimensão da matriz têxtil.

Matriz têxtil	Dimensão	
	Método A	Método B
Tecidos e malhas	50,0 ± 2,5 cm ²	25,00 ± 1,25 cm ²

3.1.1 Não funcionalizadas

Durante o projeto começou-se por testar várias matrizes têxteis não funcionalizadas, de forma a avaliar a capacidade de retenção intrínseca de tecidos e malhas, com diferentes composições. Testaram-se três tecidos - 100 % algodão, 100 % lã e 100 % poliéster e cinco malhas - 100 % algodão, 100 % lã, 100 % poliéster, 100 % linho e 100 % liocel. Foram ainda estudadas três matrizes têxteis com mistura de composições - tecido 81 % algodão e 19 % poliéster; malha 50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho; malha 67 % liocel e 33 % algodão.

Na Tabela 3 encontra-se o processamento e as gramagens das várias matrizes têxteis que se utilizaram no método A.

Tabela 3- Processamento e gramagem das várias matrizes têxteis.

	Composição	Processamento	Gramagem (g m ⁻²)
Tecidos	100 % algodão	Branqueado, não acabado	126
	100 % lã	Em cru, não branqueado nem acabado	162
	100 % poliéster	Branqueado, não acabado	132
	81 % algodão e 19 % poliéster	Branqueado, não acabado	103
Malhas	100 % algodão	Branqueada, não acabada	177
	100 % lã	Em cru, não branqueada nem acabada	156
	100 % poliéster	Tingida e acabada	134
	100 % linho	Branqueada, não acabada	148
	100 % liocel	Branqueada, não acabada	146
	50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho	Branqueada, não acabada	245
	67 % liocel e 33 % algodão	Branqueada, não acabada	178

3.1.2 Funcionalizadas

As matrizes têxteis funcionalizadas foram preparadas no CeNTI. Selecionaram-se como compostos com potencial de remoção de odores as ciclodextrinas, sílicas porosas e dióxido de titânio. Não foram incluídos nesta seleção agentes antimicrobianos, na medida em que os compostos testados são já os resultantes da degradação microbiana do odor corporal.

Funcionalizou-se um tecido 100 % algodão com β -ciclodextrinas (da Roquette), com recurso a um processo de impregnação por esgotamento, em meio alcalino (solução de hidróxido de sódio a 90 g L⁻¹), tendo-se adicionado 125 mL L⁻¹ de um agente de ligação, e usado uma razão de banho de 1:10, e uma temperatura de 40 °C, durante 30 minutos. O doseamento das ciclodextrinas ancoradas no tecido foi efetuado com recurso a um método espectrofotométrico UV-Vis, tendo-se obtido cerca de 1 miligrama de β -ciclodextrinas por grama de tecido. Foi também utilizada na avaliação das propriedades desodorantes uma amostra controlo, que foi sujeita ao tratamento referido, mas sem a adição de β -ciclodextrinas.

A funcionalização com dióxido de titânio (Aeroxide® TiO₂ P25, da Evonik), nanopartículas de sílica porosa e nanocompósito de sílica/dióxido de titânio, ambos sintetizados no CeNTI, foi efetuada em tecido 100 % poliéster. A seleção desta composição deveu-se ao facto de o poliéster ter sido a matriz têxtil com a menor capacidade de retenção intrínseca de odor. Efetuou-se a impregnação por foulardagem de soluções dos materiais referidos, com uma concentração de 10 g L⁻¹, usando uma pressão entre os rolos de 3 bar, e uma velocidade dos rolos de 3 m min⁻¹, e efetuando duas passagens das amostras têxteis. Nestas condições, foi obtido um *wet pick-up* de aproximadamente 60 %. Finalmente, os tecidos foram secos a 100 °C durante 4 min e termofixados a 170 °C durante 20 s.

3.2 Preparação de soluções

Os compostos odoríferos testados foram os relativos ao odor a suor (ácido isovalérico), corporal (2-nonenal) e excremento (indol) - método A.

O ácido isovalérico é um ácido carboxílico, também designado por ácido 3-metilbutanóico, com a fórmula molecular C₅H₁₀O₂. É um composto polar, e a sua estrutura química está representada na Figura 8. É um líquido incolor de odor desagradável e com um ponto de ebulição de 176 °C [46].

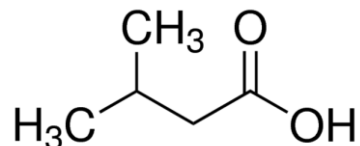


Figura 8- Estrutura química do ácido isovalérico.

O 2-nonenal é um aldeído, com fórmula molecular C₉H₁₆O. Trata-se de um líquido com cor amarelada e tem um ponto de ebulição de 55 °C. Na Figura 9 apresenta-se a estrutura química do 2-nonenal [46].

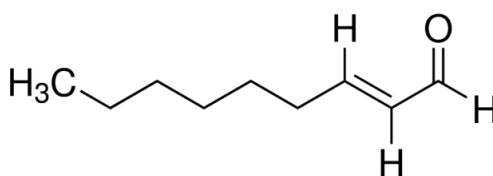


Figura 9- Estrutura química do 2-nonenal.

O indol é um sólido branco com um ponto de ebulição de 253 °C e de fórmula molecular C₈H₇N. A estrutura química do indol é apresentada na Figura 10. Este contém um anel benzénico acoplado a um pirrol que contém um grupo funcional amina secundária que lhe confere a sua polaridade [46].

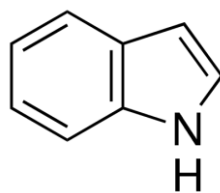


Figura 10- Estrutura química do indol.

Na preparação das soluções recorreu-se a uma balança analítica da marca Mettler Toledo modelo XS205 dual range com um erro associado de 0,0001 g.

O ácido isovalérico foi adquirido à Sigma-Aldrich (CAS 503-74-2), tendo um grau de pureza igual ou superior a 98 %. Preparou-se uma solução de ácido isovalérico em etanol com uma concentração de 22,58 g L⁻¹.

O 2-nonenal foi adquirido à Sigma-Aldrich (CAS 18829-56-6), tendo um grau de pureza igual ou superior a 95 %. Preparou-se uma solução de 2-nonenal em etanol com uma concentração de 11,00 g L⁻¹.

O indol foi adquirido à Sigma-Aldrich (CAS 120-72-9), tendo um grau de pureza igual ou superior a 99 %. Preparou-se uma solução de indol em etanol com uma concentração de 20,77 g L⁻¹.

O ácido acético, composto odorífero avaliado pelo método B, está presente no odor a suor, corporal, excremento e cigarro. A solução preparada em água desionizada tinha concentração 1 g L⁻¹ de ácido acético (grau de pureza de 99,7 %) e 9 g L⁻¹ de cloreto de sódio.

3.3 Cromatografia gasosa

Neste trabalho pretendeu-se determinar a capacidade de retenção de compostos odoríferos em matrizes têxteis recorrendo-se a um método cromatográfico, nomeadamente a um cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama.

O cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama (FID) utilizado foi um GC 2010 Plus da marca Shimadzu - Figura 11. A coluna capilar da marca Teknokroma modelo Meta.X5 tem as seguintes características: apolar, 50 m de comprimento, diâmetro interno 0,20 mm e espessura do filme 0,33 µm. O cromatógrafo está equipado com um injetor do tipo “split/splitless”, regulado para uma razão de *split* de 1:5. As análises foram efetuadas em modo “velocidade linear constante”. A integração dos picos foi obtida através do *software* GC Solution version 2.4, específico da Shimadzu.

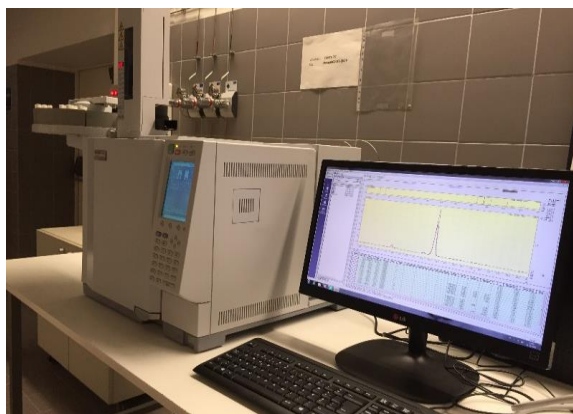


Figura 11- Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama.

Na Tabela 4 apresentam-se as condições experimentais dos ensaios cromatográficos utilizadas no método A, para os vários compostos odoríferos. Os caudais de hidrogénio e ar foram 40 e 400 cm³ min⁻¹, respetivamente.

Tabela 4- Condições experimentais dos ensaios cromatográficos - método A.

Composto odorífero	Temperatura (°C)			Razão de <i>split</i>	Velocidade do gás de arraste: hélio (cm s ⁻¹)
	Injetor	Forno	Detetor		
Ácido isovalérico	250	70	250	1:5	30
2-nonenal		120			
Indol		120 °C (4 min) Rampa de 10 °C/min até 180 °C 180 °C (2 min)			

Relativamente ao método B foram testadas várias condições experimentais nomeadamente as temperaturas do injetor, a razão de *split* e a velocidade do gás de arraste. Na Tabela 5 encontram-se as condições experimentais utilizadas nos ensaios cromatográficos relativos ao método B, nos quais se usaram os mesmos caudais dos gases do método A.

Tabela 5- Condições experimentais dos ensaios cromatográficos - método B.

Composto odorífero	Temperatura (°C)			Detetor	Razão de <i>split</i>			Velocidade do gás de arraste: hélio (cm s ⁻¹)		
	Injetor		Forno							
Ácido acético	180	200	250	40 °C (5 min) Rampa de 40 °C/min até 170 °C	250	1:2	1:5	1:10	12	30

3.3.1 Procedimento experimental

Os compostos odoríferos testados no método A foram o ácido isovalérico, o 2-nonenal e o indol.

Em seis balões de *Erlenmeyer* de 500 mL, previamente limpos com azoto gasoso, colocaram-se amostras da mesma matriz têxtil no fundo do 1º, 3º e 5º balão. De seguida, vedaram-se todos os balões com uma película EVAL® film e parafilme e inseriu-se 5 µL da solução do composto odorífero, de modo a não tocar na matriz têxtil. Voltou-se a vedar os balões com parafilme e deixaram-se repousar à temperatura ambiente durante 2 horas. Após 2 horas, agitaram-se os balões durante cerca de 20 segundos e retirou-se 1 mL do *headspace* de cada um deles, injetando-se na coluna cromatográfica. Entre cada injeção lavou-se a seringa com etanol. Na Figura 12 apresenta-se um esquema do procedimento experimental do método A.



Figura 12- Procedimento experimental referente ao método A.

Além das matrizes têxteis, realizou-se ainda um ensaio adicional que consistiu na determinação da capacidade de retenção de odores (ácido isovalérico) por parte dos materiais selecionados para funcionalização das matrizes têxteis, designadamente do dióxido de titânio (Aeroxide® TiO_2 P25, da Evonik), nanopartículas de sílica porosa e nanocompósito de sílica/dióxido de titânio. As condições experimentais utilizadas foram as mesmas, tendo-se usado uma massa de cerca de 6 mg de cada um dos materiais (quantidade do material presente por grama de têxtil funcionalizado).

Relativamente ao método B foi usado o ácido acético como composto odorífero.

Em seis vials de vidro com a capacidade de 22 mL, previamente limpos com azoto gasoso, introduziram-se as amostras de mesma matriz têxtil, verticalmente em forma de “rolo”, no 1º, 3º e 5º vial. Os vials foram fechados com uma tampa de alumínio e um septo revestido com teflon. Através do septo injetou-se diretamente na matriz têxtil 850 µL da solução de ácido acético e cloreto de sódio. De seguida, vedaram-se os vials com folha de alumínio, e colocaram-se na estufa a 80 °C durante 30 minutos. Posteriormente, injetou-se 1 mL do *headspace* na coluna cromatográfica. Entre cada injeção lavou-se a seringa com etanol. A representação esquemática do procedimento experimental do método B encontra-se na Figura 13.

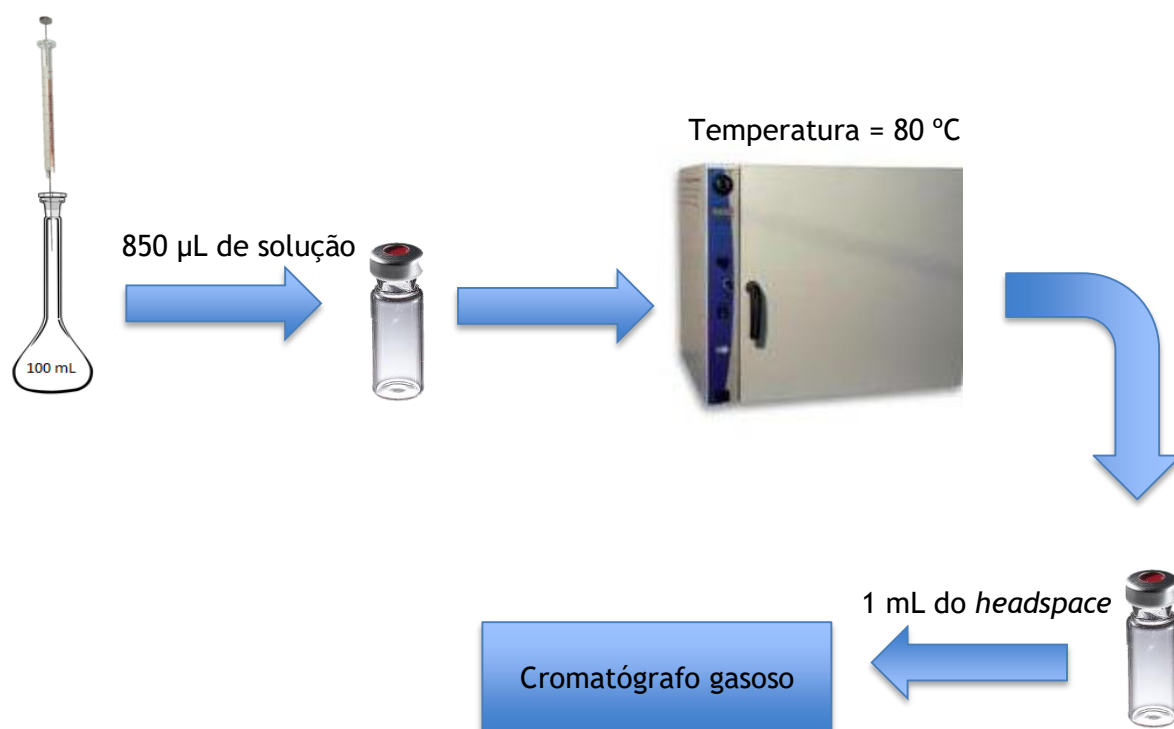


Figura 13- Procedimento experimental referente ao método B.

3.3.2 Cálculo da percentagem de redução de odor

A Norma ISO 17299-3 estabelece a Equação (3.1) para determinar a percentagem de redução de odor (*ORR*).

$$ORR = \frac{S_b - S_m}{S_b} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde S_b e S_m representam a área média do composto gasoso sem e com a matriz têxtil, respetivamente.

De acordo com a mesma norma, as percentagens mínimas de redução dos compostos odoríferos para a matriz têxtil ter propriedades desodorantes encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6- Percentagem mínima de redução para os diferentes compostos odoríferos [37].

Composto odorífero	Percentagem mínima de redução
Ácido acético	70
Ácido isovalérico	85
Indol	70
2-nonenal	75

3.3.3 Quantificação dos compostos odoríferos

De forma a quantificar o ácido isovalérico retido nas matrizes têxteis começou-se por preparar duas soluções mãe de ácido isovalérico em etanol com as seguintes concentrações: 2,25 e 8,40 g L⁻¹. De seguida, prepararam-se soluções padrão de diferentes concentrações a partir de volumes apropriados das soluções mãe. As massas de ácido isovalérico variaram entre 0,4 e 83,7 ng.

Foram também preparadas soluções padrão de diferentes concentrações de 2-nonenal e indol em etanol a partir de volumes das soluções mãe a 11,00 g L⁻¹ e a 20,77 g L⁻¹, respetivamente. As massas de 2-nonenal variaram entre 0,011 e 0,44 ng e para o indol variaram entre 0,0042 e 0,208 ng.

De seguida foi injetado 1 µL de cada uma das soluções padrão no cromatógrafo. Obtiveram-se assim as retas de calibração, representando a área obtida de cada composto em função da respetiva massa (Anexo 1).

3.4 Caracterização textural de materiais

Foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto a 77 K para os materiais com potencial de retenção de odores selecionados para a funcionalização dos têxteis, designadamente para o dióxido de titânio (Aeroxide® TiO₂ P25, da Evonik), nanopartículas de sílica porosa e nanocompósito de sílica/dióxido de titânio. A determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção pretendeu aferir da porosidade dos materiais selecionados, e consequentemente, prever a sua capacidade de adsorção física.

O equipamento usado foi o Quantachrome NOVA 4200e (Figura 14), presente no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Inseriu-se cerca de 100 mg de cada material em várias células previamente pesadas e colocou-se numa câmara de degaseificação a 150 °C durante 3 horas. De seguida, colocaram-se as células com o material degaseificado num banho com azoto líquido. A partir do *software* NOVAwin v.11.02 foi possível determinar as isotérmicas de equilíbrio de adsorção, que representam as quantidades adsorvidas de azoto por grama de material para cada valor de pressão no equilíbrio.



Figura 14- Analisador de área B.E.T.

3.5 Painel de avaliação sensorial

Foi constituído um painel de avaliação sensorial com 18 voluntários, 10 do sexo feminino e 8 do sexo masculino, de forma a classificar a intensidade de odor de matrizes têxteis com e sem funcionalização: tecido 100 % poliéster, e tecido 100 % poliéster funcionalizado com nanocompósito, dióxido de titânio P25 e sílica porosa. Após 2 horas em atmosfera de ácido isovalérico, nas mesmas condições do ensaio cromatográfico, as matrizes têxteis controlo e funcionalizadas foram colocadas em diferentes tubos de ensaio (Figura 15). Cada tubo de ensaio foi codificado (de A a D). Cada voluntário classificou a intensidade de odor em cada um dos tubos de ensaio, de acordo com uma escala de avaliação (Tabela 7).



Figura 15- Matrizes têxteis nos tubos de ensaio.

Tabela 7- Escala de avaliação da intensidade de odor [37].

Classificação	Intensidade de odor
0	sem odor
1	odor fraco, não se consegue identificar o tipo de odor
2	odor fraco, consegue-se identificar o tipo de odor
3	odor médio, facilmente percebido
4	odor forte
5	odor muito forte

4 Apresentação e Discussão dos Resultados

Conforme referido, numa primeira fase do trabalho foram testadas várias condições experimentais relativas ao método B descrito na norma, para determinação da capacidade de retenção do ácido acético, por parte de matrizes têxteis. As variáveis estudadas incluíram a temperatura do injetor, a razão de *split* e a velocidade do gás de arraste. Em qualquer uma das condições testadas (Tabela 5), não se obtiveram resultados consistentes, relativamente à área do pico do ácido acético. De entre as razões que podem explicar a falta de reprodutibilidade, realça-se a condensação do gás retirado do *headspace* após aquecimento dos vials na estufa. Acresce ainda o facto da coluna cromatográfica utilizada não ser a mais adequada para este composto. De entre os métodos mais apropriados para a determinação do ácido acético, incluem-se a microextração em fase sólida [52] e o tubo detetor, referido na parte 1 da norma em estudo [37].

Numa segunda fase do trabalho, otimizaram-se as condições operatórias para a determinação dos restantes compostos, descritas no método A da norma em estudo (Tabela 4). Começou-se por avaliar a capacidade de retenção intrínseca de várias matrizes têxteis (tecidos e malhas) com diferentes composições. Foram ainda testadas matrizes têxteis com incorporação de agentes com capacidade de eliminação de odores, como β -ciclodextrinas, nanopartículas de sílica, dióxido de titânio P25 e nanocompósito de sílica e dióxido de titânio.

4.1 Caracterização de matrizes têxteis não funcionalizadas

Inicialmente testou-se a capacidade intrínseca de retenção do ácido isovalérico em várias matrizes têxteis.

De modo a perceber qual a influência da composição e estrutura têxtil (tecido ou malha) na capacidade de retenção de odores foram avaliadas onze matrizes têxteis não funcionalizadas (Tabela 3).

Os resultados obtidos para as áreas do pico cromatográfico sem e com matriz têxtil para o tecido 100 % algodão encontram-se na Tabela 8. Para cada ensaio foram analisadas três amostras de *headspace* (com e sem matriz têxtil). No Anexo 2 apresentam-se os resultados obtidos para as restantes matrizes têxteis, bem como o cromatograma obtido para o tecido 100 % algodão.

Tabela 8- Áreas do pico cromatográfico e respetiva média e desvio padrão, referente ao tecido 100 % algodão.

Área do pico	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	- ¹	32335	33403	32869	755
Com tecido 100 % algodão	- ¹	3364	3749	3557	272

A discrepância entre os valores obtidos para as áreas do pico cromatográfico pode ser explicada pela dificuldade em medir quantidades muito pequenas (5 μ L) de um composto volátil, podendo ainda ocorrer a formação de bolhas na seringa.

Através da Equação (3.1) referida no ponto 3.3.2 do capítulo 3 calculou-se a percentagem de redução de odor (*ORR*) a partir das áreas médias para o tecido 100 % algodão.

$$ORR = \frac{32869 - 3557}{32869} \times 100 = 89 \%$$

Em primeiro lugar, determinou-se o erro associado à subtração que é dado pela Equação (4.1), na qual $u(x_1)$ e $u(x_2)$ são o desvio-padrão das áreas médias sem e com matriz têxtil, respetivamente.

$$x \pm u(x)$$

$$u(x_1 - x_2) = \sqrt{[u(x_1)]^2 + [u(x_2)]^2} \quad (4.1)$$

$$u(x_1 - x_2) = \sqrt{755^2 + 272^2} = 803$$

De seguida, calculou-se o erro associado à divisão que é dado pela Equação (4.2).

$$ORR = \frac{(x_1 - x_2)}{x_1}$$

$$ORR \pm u(ORR) = ORR \pm ORR \times \sqrt{\left[\frac{u(x_1 - x_2)}{x_1 - x_2}\right]^2 + \left[\frac{u(x_1)}{x_1}\right]^2} \quad (4.2)$$

$$ORR \pm u(ORR) = 89 \pm 89 \times \sqrt{\left[\frac{803}{29312}\right]^2 + \left[\frac{755}{32869}\right]^2} = 89 \pm 3 \%$$

¹ Outlier

Na Figura 16 apresentam-se os resultados obtidos para a percentagem de redução do ácido isovalérico para as diversas matrizes têxteis, e o respetivo erro associado.

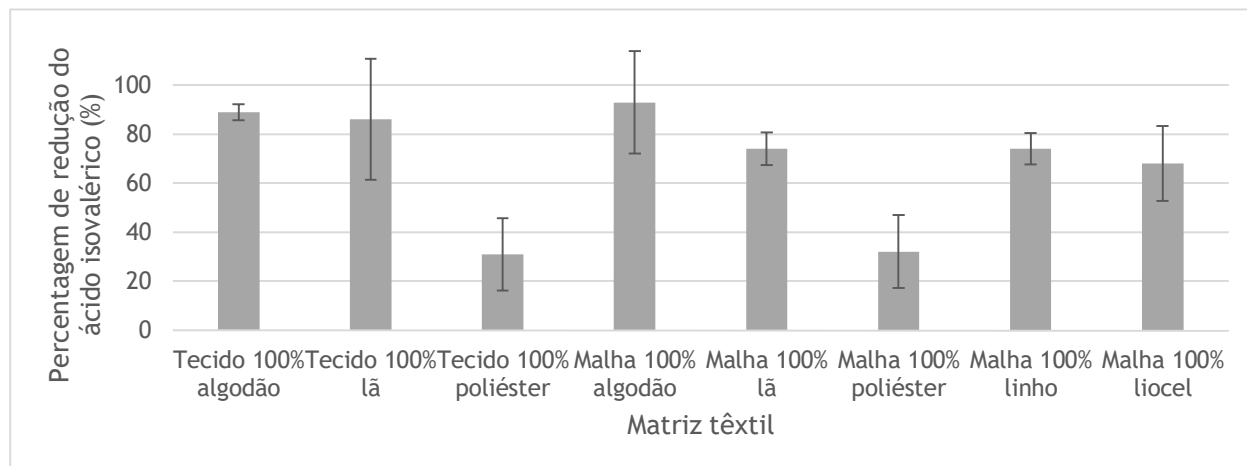


Figura 16- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para diversas matrizes têxteis não funcionalizadas.

A retenção do ácido isovalérico nas matrizes têxteis ocorrerá por um processo de adsorção física ou fissorção. A adsorção consiste num processo na qual as moléculas da fase gasosa aderem a uma superfície sólida, sendo causada por forças atrativas de Van der Waals e forças repulsivas eletrostáticas. As forças de Van der Waals resultam de forças dipolo permanente-dipolo permanente (Keesom), dipolo-dipolo induzido (Debye) e dipolo instantâneo-dipolo induzido (London) [47].

Como se pode verificar pela Figura 16, as matrizes têxteis que adsorvem uma quantidade superior de ácido isovalérico são os tecidos de algodão, de lã e as malhas de algodão, lã, linho e liocel, sendo o tecido e a malha poliéster as que apresentam uma menor adsorção.

Para a malha e o tecido 100 % algodão obteve-se uma percentagem de redução de 93 ± 21 % e 89 ± 3 %, respetivamente. Como já referido, as fibras de algodão têm uma superfície hidrofílica e são constituídas por celulose, que contém na sua estrutura grupos hidroxilo (OH). Assim, as moléculas polares de ácido isovalérico, quando em contacto com a cadeia polar da celulose, são adsorvidas à superfície do algodão [47].

O valor de percentagem de redução obtido para o tecido 100 % algodão permite afirmar que este possui propriedades desodorantes, uma vez que apresenta uma percentagem superior à mínima estabelecida pela norma. Relativamente à malha 100 % algodão, nada podemos afirmar quanto às suas propriedades desodorantes, uma vez que o erro foi bastante elevado.

O tecido e a malha 100 % lã apresentaram uma percentagem de redução de 86 ± 25 % e 74 ± 7 %, respetivamente. As fibras de lã são higroscópicas e têm uma cadeia lateral polar na qual as moléculas do ácido isovalérico são adsorvidas [47].

A percentagem de redução de ácido isovalérico da malha 100 % linho foi de 74 ± 7 % sendo esta igual à malha 100 % lã. Relativamente à malha 100 % liocel obteve-se uma redução de ácido isovalérico de 68 ± 15 %. Como já referido as fibras de linho e liocel são compostas maioritariamente por celulose, tal como as fibras de algodão, sendo as moléculas polares do ácido isovalérico facilmente adsorvidas pela celulose.

As matrizes têxteis que retiveram a menor quantidade de ácido isovalérico foram a malha e o tecido 100 % poliéster, com percentagens de redução de 32 ± 15 % e 31 ± 15 %, respetivamente. Como já referido, o poliéster tem uma superfície hidrofóbica e tem maioritariamente grupos apolares na sua estrutura. Devido à sua baixa polaridade e a uma elevada cristalinidade, as moléculas do ácido isovalérico não são facilmente adsorvidas pelo poliéster [28, 44].

Através da equação da reta de calibração obtida para o ácido isovalérico representada no Anexo 1 e com as áreas dos picos sem e com matriz têxtil, foi possível calcular a quantidade adsorvida pelas várias matrizes têxteis (Tabela 9).

Começou-se por subtrair as áreas sem e com matriz têxtil para cada réplica. De seguida com a equação da reta obtida calculou-se a quantidade adsorvida pelo ácido isovalérico para o tecido 100 % algodão.

$$\text{Quantidade adsorvida para a 2ª réplica} = \frac{(287 + 28970)}{1242} = 23,6 \text{ ng mL}^{-1}$$

Por fim, calculou-se a média das quantidades adsorvidas que foi $23,8 \pm 0,4$ (desvio-padrão). A quantidade é apresentada por mL de *headspace*, e ainda normalizada pela massa e área da matriz têxtil.

Tabela 9- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em diversas matrizes têxteis.

	Matriz têxtil	Quantidade adsorvida (ng mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng g _{têxtil} ⁻¹ mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng m _{têxtil} ⁻² mL ⁻¹)
Tecidos	100 % algodão	23,8±0,4	39	4863
	100 % lã	22,0±4,0	28	4484
	100 % poliéster	10,9±2,7	17	2224
Malhas	100 % algodão	18,0±0,4	21	3680
	100 % lã	17,3±0,2	23	3523
	100 % poliéster	7,2±4,0	11	1478
	100 % linho	22,7±1,6	31	4640
	100 % liocel	16,2±3,7	23	3303

Com os resultados obtidos apresentados na Tabela 9, pode-se observar que o tecido 100 % poliéster foi o que teve a menor quantidade adsorvida de ácido isovalérico, relativamente aos outros tecidos testados. Relativamente às malhas, a malha 100 % linho foi a que teve uma maior adsorção de ácido isovalérico e a malha 100 % poliéster foi a que teve a menor adsorção. Analisando os valores da quantidade adsorvida e da percentagem de redução obtida, verifica-se que estes não originam o mesmo desempenho em termos da capacidade de retenção do ácido isovalérico por parte das matrizes têxteis. Por exemplo, a malha 100 % linho apresentou uma quantidade retida superior à obtida para a malha 100 % algodão, ao passo que esta última teve uma percentagem de redução superior (ver Figura 16). Tal dever-se-á à elevada discrepância dos valores da área do pico cromatográfico sem matriz têxtil.

Verificou-se que as quantidades adsorvidas foram superiores ao limite de quantificação (9,5 ng), exceto para a malha 100 % poliéster.

Os resultados obtidos mostraram que as fibras naturais tiveram melhor desempenho do que as fibras artificiais e sintéticas. As fibras naturais apresentaram capacidades de retenção de odor bastante promissoras, enquanto as fibras artificiais e sintéticas retiveram quantidades de odor inferiores.

Foram ainda testadas matrizes têxteis com mistura de fibras naturais e sintéticas, de modo a aferir da sua influência relativa na capacidade de retenção de odores.

Assim, começou-se por testar o tecido 81 % algodão e 19 % poliéster. A capacidade de retenção do ácido isovalérico para o tecido 81 % algodão e 19 % poliéster, assim como para os tecidos controlo de algodão e poliéster são apresentados na Figura 17.

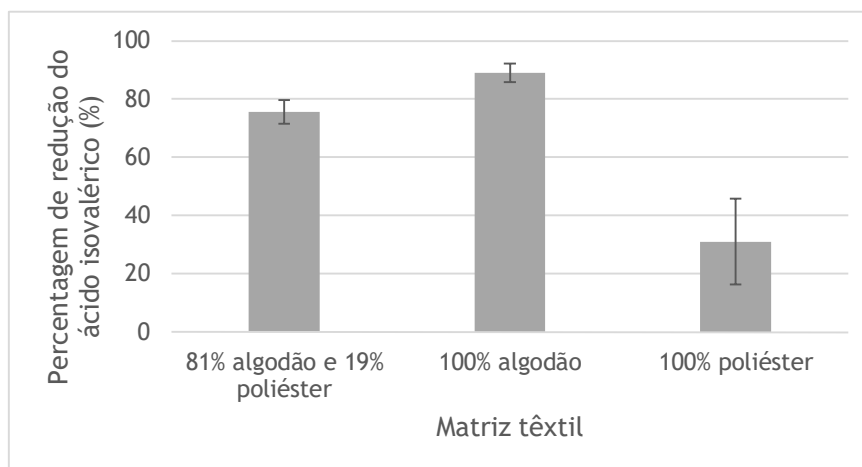


Figura 17- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para tecidos com diferentes composições: algodão e poliéster.

Através da análise da Figura 17, pode-se concluir que o tecido 81 % algodão e 19 % poliéster apresentou uma percentagem de redução de ácido isovalérico de 76 ± 4 %. Este teve uma melhor capacidade de retenção comparativamente ao tecido 100 % poliéster. No entanto, o tecido 100 % algodão sem qualquer tipo de combinação foi o que apresentou melhor desempenho com uma percentagem de redução de 89 ± 3 %.

Tabela 10- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em matrizes têxteis com diferentes composições: algodão e poliéster.

Tecido	Quantidade adsorvida (ng mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng g _{têxtil} ⁻¹ mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng m _{têxtil} ⁻² mL ⁻¹)
100 % algodão	23,8±0,4	39	4863
100 % poliéster	10,9±2,7	17	2224
81 % algodão e 19 % poliéster	13,0±0,7	26	2654

Por análise da Tabela 10, verificou-se que o tecido que apresenta a quantidade adsorvida de ácido isovalérico superior foi o tecido 100 % algodão. Estes resultados são similares aos obtidos para a percentagem de redução estabelecida pela norma (Figura 17). Foi ainda possível determinar que o tecido 81 % algodão e 19 % poliéster adsorveu cerca de 67 % e 55 %

da quantidade adsorvida por um grama e metro quadrado do tecido 100 % algodão, respetivamente.

Foram ainda testadas duas malhas com mistura de fibras naturais (50 % lã, 41 % algodão, 9 % linho) e com mistura de fibras naturais e artificiais (67 % liocel e 33 % algodão).

Na Figura 18 encontram-se as percentagens de redução do ácido isovalérico para a malha 50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho, assim como para as malhas controlo de lã, algodão e linho.

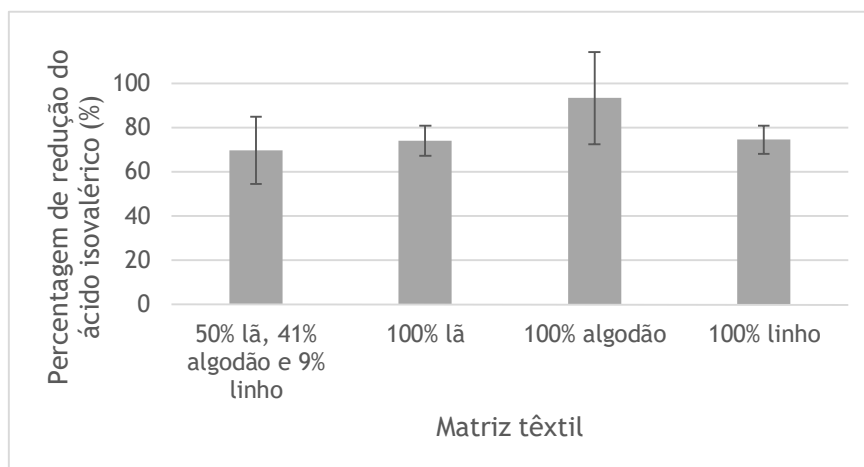


Figura 18- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para malhas com diferentes composições: lã, algodão e linho.

Através da Figura 18, é possível verificar que a malha 50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho teve uma percentagem de redução de ácido isovalérico de 70 ± 15 %. Foi possível observar que a malha com diferentes composições teve uma capacidade de retenção semelhante às malhas 100 % lã, 100 % algodão e 100 % linho.

Tabela 11- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em matrizes têxteis com diferentes composições: lã, algodão e linho.

Malha	Quantidade adsorvida (ng mL^{-1})	Quantidade adsorvida ($\text{ng g}_{\text{têxtil}}^{-1} \text{mL}^{-1}$)	Quantidade adsorvida ($\text{ng m}_{\text{têxtil}}^{-2} \text{mL}^{-1}$)
100 % lã	$17,3 \pm 0,2$	23	3523
100 % algodão	$18,0 \pm 0,4$	21	3680
100 % linho	$22,7 \pm 1,6$	31	4640
50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho	$17,2 \pm 2,6$	14	3504

Pelos resultados apresentados na Tabela 11, observou-se que a malha 100 % linho foi a que teve a maior quantidade adsorvida de ácido isovalérico, relativamente às restantes malhas. Pode-se concluir que a malha 50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho não obteve o melhor desempenho de retenção, uma vez que conseguiu adsorver cerca de 45 % e 76 % da quantidade adsorvida por um grama e metro quadrado da malha 100 % linho, respetivamente.

As percentagens de redução do ácido isovalérico para a malha 67 % liocel e 33 % algodão, assim como para as malhas controlo de liocel e algodão são apresentadas na Figura 19.

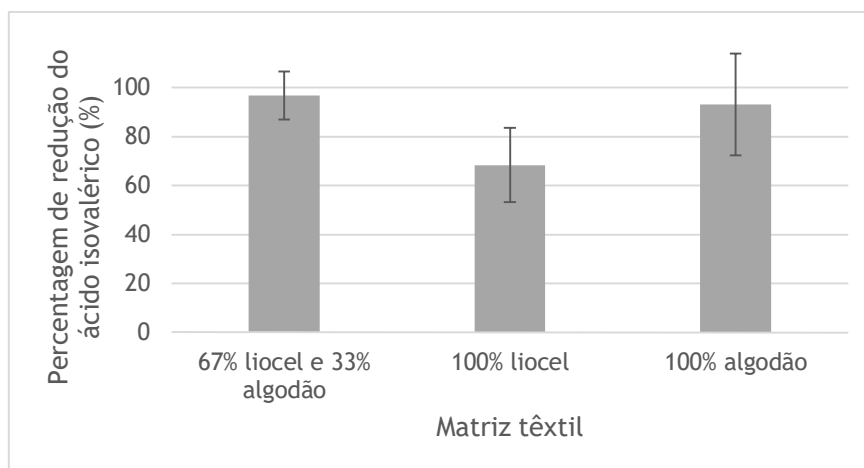


Figura 19- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para malhas com diferentes composições: liocel e algodão.

Por análise da Figura 19, concluiu-se que a malha 67 % liocel e 33 % algodão possui propriedades desodorantes uma vez que apresentou uma percentagem de redução de ácido isovalérico de 97 ± 10 %, valor superior à percentagem mínima estabelecida pela norma. Verificou-se que a malha 67 % liocel e 33 % algodão e a malha 100 % algodão tiveram um desempenho superior comparativamente à malha 100 % liocel.

Tabela 12- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico em matrizes têxteis com diferentes composições: liocel e algodão.

Malha	Quantidade adsorvida (ng mL^{-1})	Quantidade adsorvida ($\text{ng g}_{\text{têxtil}}^{-1} \text{mL}^{-1}$)	Quantidade adsorvida ($\text{ng m}_{\text{têxtil}}^{-2} \text{mL}^{-1}$)
100 % liocel	$16,2 \pm 3,7$	23	3303
100 % algodão	$18,0 \pm 0,4$	21	3680
67 % liocel e 33 % algodão	$20,4 \pm 1,5$	24	4172

Através da análise dos resultados apresentados na Tabela 12, verificou-se que as malhas 100 % liocel, 100 % algodão e 67 % liocel e 33 % algodão originaram quantidades adsorvidas de ácido isovalérico muito semelhantes.

De seguida testaram-se os compostos 2-nonenal e indol, segundo procedimento descrito no método A da norma em estudo. Segundo *Lei Yao*, os compostos com momento dipolar elevado são mais adsorvidos pela celulose e lã, ao passo que os compostos que têm um momento dipolar mais baixo são facilmente adsorvidos pelo poliéster [47]. Como os compostos odoríferos testados são polares, é possível prever que estes sejam mais facilmente adsorvidos pelo algodão do que pelo poliéster. Na Figura 20 encontram-se as percentagens de redução de cada composto odorífero para o tecido 81 % algodão e 19 % poliéster, bem como para os tecidos controlo de algodão e poliéster.

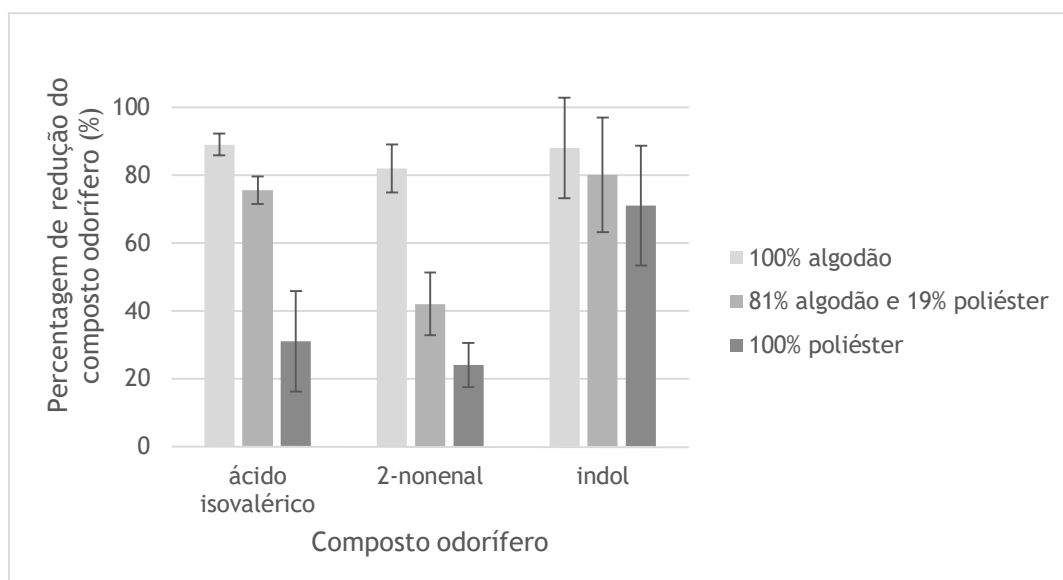


Figura 20- Capacidade de retenção dos vários compostos odoríferos para tecidos com diferentes composições: algodão e poliéster.

Os tecidos tiveram a mesma tendência de redução de odor, para qualquer um dos compostos odoríferos testados. O tecido que apresentou maior e menor retenção de odor foi o tecido 100 % algodão e 100 % poliéster, respetivamente, para qualquer um dos compostos. O tecido 100 % algodão apresentou propriedades desodorantes uma vez que apresentou uma percentagem de redução de todos os compostos superior à percentagem mínima estabelecida pela norma. Como os compostos odoríferos testados são polares são facilmente adsorvidos pela celulose. No que diz respeito ao indol as percentagens de redução nos diferentes tecidos foram muito similares, não se conseguindo distinguir as percentagens de redução entre eles, devido ao erro associado ser elevado. Este resultado poderá ser explicado pelo ponto de ebulição elevado do indol (253 °C), sendo menor a quantidade disponível no *headspace*. As quantidades adsorvidas de 2-nonenal e indol nos vários tecidos são apresentadas na Tabela 13 e Tabela 14.

Tabela 13- Quantidade adsorvida de 2-nonenal em matrizes têxteis com diferentes composições: algodão e poliéster.

Tecido	Quantidade adsorvida (ng mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng g _{têxtil} ⁻¹ mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng m _{têxtil} ⁻² mL ⁻¹)
100 % algodão	0,187±0,010	0,30	38
100 % poliéster	0,034±0,009	0,05	7
81 % algodão e 19 % poliéster	0,076±0,008	0,15	16

Tabela 14- Quantidade adsorvida de indol em matrizes têxteis com diferentes composições: algodão e poliéster.

Tecido	Quantidade adsorvida (ng mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng g _{têxtil} ⁻¹ mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng m _{têxtil} ⁻² mL ⁻¹)
100 % algodão	0,0635±0,0004	0,10	13
100 % poliéster	0,0640±0,0106	0,10	13
81 % algodão e 19 % poliéster	0,0668±0,0097	0,13	14

O tecido 100 % poliéster adsorveu cerca de 20 % da quantidade de 2-nonenal adsorvida pelo tecido 100 % algodão. Enquanto o tecido 81 % algodão e 19 % poliéster adsorveu cerca de 50 % da quantidade adsorvida pelo tecido 100 % algodão. Relativamente ao indol obtiveram-se quantidades adsorvidas bastantes semelhantes para todos os tecidos.

Esta análise permitiu verificar que existe uma maior distinção do comportamento em termos de retenção de odor das várias matrizes para o ácido isovalérico. Na eventualidade de se pretender uma análise preliminar de várias matrizes este composto seria o mais adequado.

4.2 Caracterização de matrizes têxteis funcionalizadas

Após a realização e discussão da capacidade de retenção dos compostos odoríferos nas matrizes têxteis sem qualquer tipo de tratamento procedeu-se à análise de matrizes têxteis funcionalizadas com compostos com potencial de remoção de odores como ciclodextrinas, sílicas porosas e dióxido de titânio.

Começou-se por testar um tecido 100 % algodão funcionalizado com β -ciclodextrinas e um tecido (controlo) sujeito ao mesmo tratamento, mas sem a adição de β -ciclodextrinas.

A percentagem de redução de ácido isovalérico para ambos os tecidos foi de 100 %. Comparativamente com o tecido 100 % algodão sem qualquer tratamento (Figura 16) para o qual se obteve uma percentagem de redução de 89 ± 3 %, foi possível verificar que só com o tratamento alcalino o tecido conseguiu adsorver todas as moléculas de ácido isovalérico do *headspace*, não tendo sido possível confirmar o efeito das β -ciclodextrinas na retenção de odores. O tratamento alcalino de algodão provoca o intumescimento das fibras, alterando a sua estrutura e aumentando a hidrofiliidade [48], o que poderá justificar o aumento da capacidade de retenção relativamente ao tecido sem o tratamento alcalino.

De forma a distinguir o efeito do tratamento alcalino e das β -ciclodextrinas no tecido procedeu-se ao mesmo teste mas com uma área de amostra inferior. Reduziu-se a área do tecido para um terço da inicial, 18 cm^2 . Na Figura 21 apresenta-se a percentagem de redução do ácido isovalérico para o tecido 100 % algodão - controlo e funcionalizado.

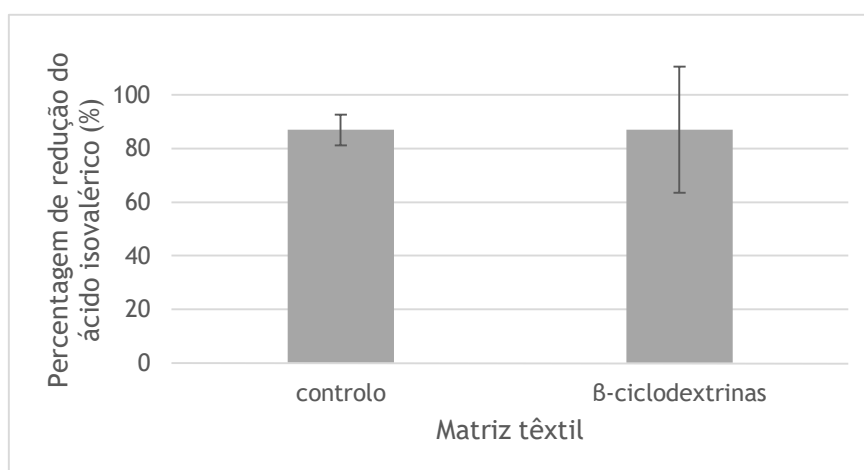


Figura 21- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para o tecido 100 % algodão- controlo e funcionalizado.

Verificou-se que o tecido 100 % algodão com tratamento alcalino originou uma redução de 87 ± 6 %, semelhante ao valor obtido para o tecido 100 % algodão com β -ciclodextrinas. A quantidade incorporada de β -ciclodextrinas no tecido parece não ter sido suficiente (cerca de 1 mg/g de tecido) para permitir observar qualquer efeito na redução de odor.

De seguida, estudou-se a percentagem de redução do ácido isovalérico para têxteis funcionalizados com compostos com potencial de remoção de odores nomeadamente sílicas porosas, dióxido de titânio e nanocompósito de sílica/dióxido de titânio P25, bem como para o tecido controlo 100 % poliéster. Na Figura 22 apresentam-se os resultados obtidos e na Tabela 15 as respetivas quantidades adsorvidas de ácido isovalérico.

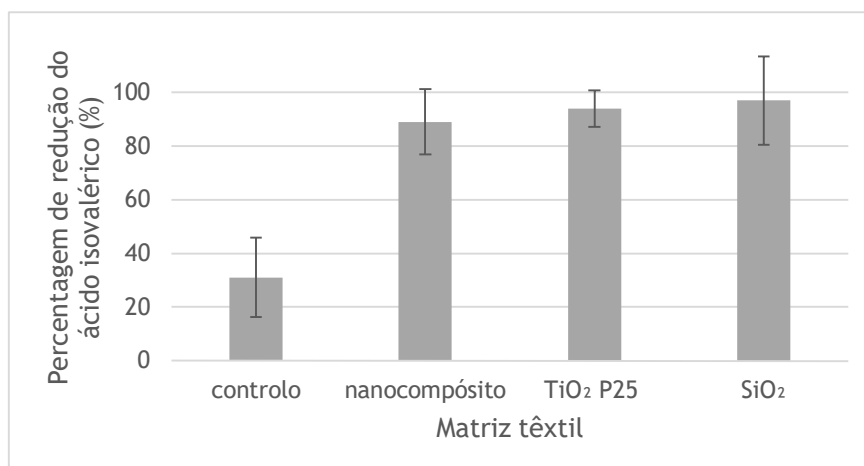


Figura 22- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para o tecido 100 % poliéster (controle, nanocompósito, dióxido de titânio e sílica).

Através da análise da Figura 22, verificou-se que as três amostras funcionalizadas apresentaram elevadas capacidades de retenção, no entanto o erro associado apenas permite afirmar que o tecido 100 % poliéster funcionalizado com dióxido de titânio P25 possui propriedades desodorantes com uma porcentagem de redução 94 ± 7 %. Em qualquer um dos casos foi possível incrementar significativamente a capacidade de retenção intrínseca do tecido 100 % poliéster.

Tabela 15- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico para o tecido 100 % poliéster (controle, funcionalizado com nanocompósito, dióxido de titânio e sílica).

Tecido 100 % poliéster	Quantidade adsorvida (ng mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng g _{têxtil} ⁻¹ mL ⁻¹)	Quantidade adsorvida (ng m _{têxtil} ⁻² mL ⁻¹)
controle	10,9±2,7	17	2224
nanocompósito	20,1±1,8	31	4104
TiO ₂ P25	27,4±0,1	43	5592
SiO ₂	20,2±2,3	33	4119

Por análise dos resultados da Tabela 15, confirmou-se que o tecido de poliéster funcionalizado com dióxido de titânio P25 teve a maior quantidade adsorvida de ácido isovalérico. Os tecidos funcionalizados com sílica e nanocompósito apresentam quantidades semelhantes. O tecido controle adsorveu apenas cerca de 40 % da quantidade adsorvida pelo tecido funcionalizado com dióxido de titânio P25.

Uma vez que os ensaios realizados de acordo com a norma não contemplam a exposição das amostras à luz UV, necessária para a ação fotocatalítica do dióxido de titânio e tendo mesmo assim sido obtidos valores elevados para a capacidade de retenção das amostras funcionalizadas com TiO_2 P25 e nanocompósito de sílica/dióxido de titânio, foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos materiais usados na funcionalização de modo a prever a sua porosidade. Estas características poderiam explicar a elevada capacidade de retenção obtida resultante da adsorção física nos poros e/ou nos espaços entre as partículas.

Como descrito no capítulo 3, foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção de azoto a 77 K, e por aplicação do método B.E.T. foram calculadas as áreas específicas, sendo ainda determinado o volume específico de poros para os vários materiais. No Anexo 3 apresenta-se um exemplo de cálculo da determinação da área específica da sílica.

Na Figura 23 e na Tabela 16 encontram-se os resultados obtidos.

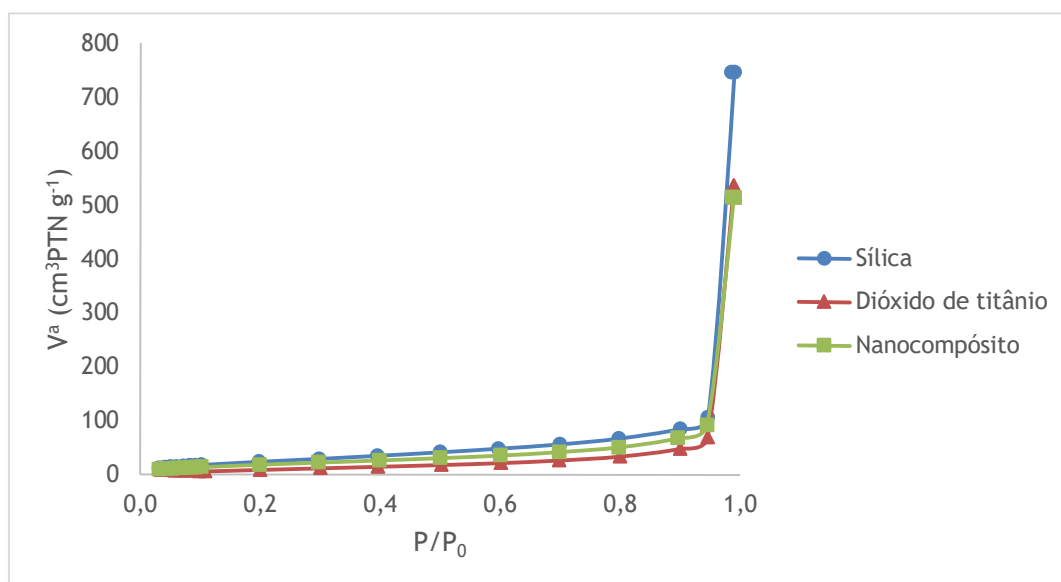


Figura 23- Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N_2 a 77 K para os vários materiais.

Por análise da Figura 23, observou-se que as isotérmicas são semelhantes entre si e são do tipo II, sendo caracterizadas por terem um ponto de inflexão. Este tipo de isotérmicas são características da adsorção física em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos, macroporosos ou ainda em materiais com mesoporos de geometria tal que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação [49].

Tabela 16- Parâmetros texturais dos vários materiais.

Material	S _{B.E.T.} (m ² g ⁻¹)	V _{poros P/P₀=0,95} (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio do poro (m)
nanocompósito	75	0,142	3,07 x 10 ⁻⁸
TiO ₂ P25	45	0,107	3,07 x 10 ⁻⁸
SiO ₂	98	0,165	1,32 x 10 ⁻⁸

A sílica foi o material para o qual se obteve maior área específica, seguido do nanocompósito e dióxido de titânio P25. A área específica obtida para o dióxido de titânio P25 é concordante com o descrito na literatura [50]. A área específica da sílica foi cerca do dobro da do TiO₂ P25 o que não se correlacionou com os resultados obtidos nas matrizes têxteis funcionalizadas com estes materiais. Os resultados obtidos para o raio médio do poro indicam que a adsorção física do azoto terá ocorrido preferencialmente no espaço entre as partículas e/ou em multicamadas.

De forma a averiguar se existiria uma relação entre a área específica e a capacidade de retenção por parte dos materiais foram realizados ensaios com os materiais não incorporados em matrizes têxteis nas quantidades que estariam presentes por grama de têxtil funcionalizado. Na Figura 24 e na Tabela 17 apresentam-se as percentagens de redução e a quantidade adsorvida de ácido isovalérico nos vários materiais.

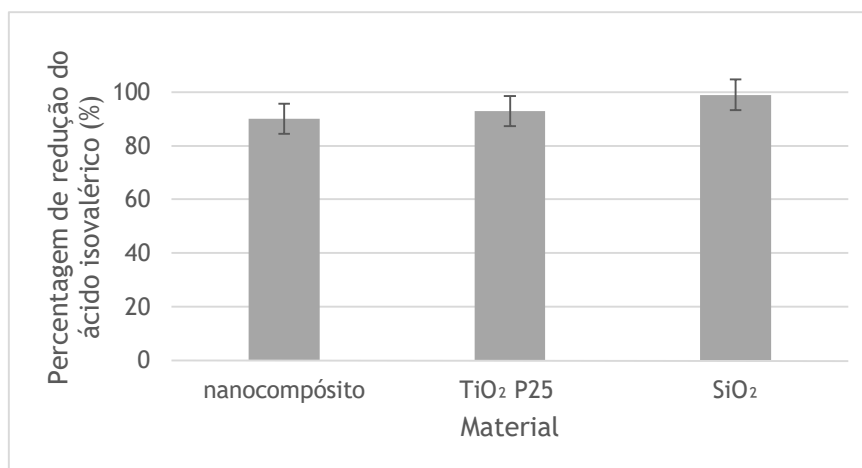


Figura 24- Capacidade de retenção do ácido isovalérico para os vários materiais.

Tabela 17- Quantidade adsorvida de ácido isovalérico para os vários materiais.

Material	Quantidade adsorvida (ng mL ⁻¹)
nanocompósito	26,3±1,1
TiO ₂ P25	27,1±1,2
SiO ₂	28,8±1,2

Todos os materiais apresentaram percentagens de redução bastante elevadas e semelhantes, tendo-se verificado a mesma tendência para as quantidades adsorvidas. Devido à elevada área específica dos materiais, o ácido isovalérico ficará adsorvido nas partículas. A diferença observada em termos de áreas específicas dos materiais não se refletiu na capacidade de retenção do ácido isovalérico.

Foram ainda realizados ensaios para averiguação da ação fotocatalítica do dióxido de titânio na eliminação de odores nas matrizes têxteis funcionalizadas. Para tal foi necessário efetuar alterações ao procedimento normativo que incluíram a exposição das amostras à luz UV, descritas de seguida:

- Exposição à radiação UV das amostras de tecido 100 % poliéster, e funcionalizado com nanocompósito e dióxido de titânio P25 dentro dos matrizes em atmosfera de ácido isovalérico, nas condições definidas pela norma (2 horas). Não foram observadas diferenças relativamente a amostras não irradiadas. Isto deve-se ao facto do vidro bloquear a radiação UV.

- Exposição das amostras de tecido 100 % poliéster, e funcionalizado com nanocompósito e dióxido de titânio P25 à atmosfera de ácido isovalérico nas condições definidas na norma, seguida de exposição à luz UV (fora dos matrizes) durante 3 horas (passado 1h30 as amostras foram viradas). As amostras foram novamente introduzidas em matrizes limpos e deixou-se atingir o equilíbrio (2 horas). As capacidades de retenção obtidas foram de 100 % para todos os casos, o que se terá devido à evaporação do ácido isovalérico durante as 3 horas de exposição, não sendo por isso detetado.

- Adição de 20 µL de ácido isovalérico diretamente sobre cada amostra de tecido 100 % poliéster, e funcionalizado com nanocompósito e dióxido de titânio P25, seguida de exposição à luz UV (fora dos matrizes) durante 3 horas (passado 1h30 as amostras foram viradas). As amostras foram novamente introduzidas em matrizes limpos e deixou-se atingir o equilíbrio (2 horas). Obteve-se o mesmo resultado da abordagem anterior.

- Adição de 20 µL de ácido isovalérico diretamente sobre cada amostra de tecido 100 % poliéster, e funcionalizado com nanocompósito e dióxido de titânio P25, e colocação numa estufa a 30 °C durante 3 horas. As amostras foram novamente introduzidas em matrizes limpas e deixou-se atingir o equilíbrio (2 horas). Neste caso pretendeu-se avaliar a influência da temperatura atingida na câmara de UV na evaporação do ácido isovalérico. Não foi detetado ácido isovalérico em nenhuma das amostras.

As abordagens testadas não permitiram observar o efeito fotocatalítico do dióxido de titânio na eliminação de odores uma vez que os resultados obtidos se deveram à evaporação do ácido isovalérico durante a exposição à luz UV. Alterações ao procedimento normativo devem ser estudadas para permitir avaliar as propriedades de eliminação de odores por parte de compostos com ação fotocatalítica incorporados em matrizes têxteis.

Numa última fase do trabalho constitui-se um painel de avaliação sensorial com 18 voluntários não treinados, de forma a classificar a intensidade de odor de matrizes têxteis de tecido 100 % poliéster com e sem funcionalização.

No Anexo 4 encontra-se a escala de classificação de intensidade do odor apresentada aos voluntários e respetiva grelha para preenchimento da classificação das quatro amostras a avaliar: tecido 100 % poliéster (amostra C), funcionalizado com nanocompósito (amostra A), sílica (amostra B) e dióxido de titânio P25 (amostra D).

Os resultados obtidos não foram conclusivos (Anexo 4). São várias as limitações da utilização de um painel sensorial não treinado, uma vez que a perceção do odor depende de pessoa para pessoa, sendo assim uma avaliação muito subjetiva.

5 Conclusões

Com a realização desta tese de mestrado foi possível alcançar o objetivo proposto, na medida em que se aferiu da capacidade de retenção de odores por várias matrizes têxteis com recurso à metodologia normativa recente. De entre todas as matrizes têxteis avaliadas foi possível concluir que o tecido 100 % algodão, a malha 67 % liocel/33 % algodão e o tecido 100 % poliéster funcionalizado com dióxido de titânio P25 possuem propriedades desodorantes.

No que diz respeito à capacidade de retenção intrínseca de odores por parte das matrizes têxteis não funcionalizadas foi possível concluir que o tecido 100 % algodão foi o que teve uma maior capacidade de retenção ao passo que a malha 100 % poliéster teve o pior desempenho, relativamente ao ácido isovalérico. Este resultado pode ser explicado pelo facto das fibras de algodão terem uma superfície hidrofílica e serem constituídas por celulose, que contém na sua estrutura grupos hidroxilo. Assim, as moléculas polares de ácido isovalérico, quando em contacto com a cadeia polar da celulose, são adsorvidas à superfície do algodão. Por outro lado, o poliéster tem uma superfície hidrofóbica e tem maioritariamente grupos apolares na sua estrutura, as moléculas do ácido isovalérico não são facilmente adsorvidas pelo poliéster.

Comparando os resultados obtidos entre os três compostos odoríferos estudados, verificou-se que todos os tecidos tiveram a mesma tendência de redução de odor. O tecido 100 % algodão teve uma melhor capacidade de retenção seguido do tecido 81 % algodão/19 % poliéster e por último do tecido 100 % poliéster, para qualquer um dos compostos. Verificou-se que existe uma maior distinção do comportamento em termos de retenção de odor das várias matrizes para o ácido isovalérico. No que diz respeito ao indol as percentagens de redução nos diferentes tecidos foram muito similares, não se conseguindo distinguir as percentagens de redução entre eles, devido ao erro associado ser elevado. Este resultado poderá ser explicado pelo ponto de ebulição elevado do indol, sendo menor a quantidade disponível no *headspace*.

Foram também analisadas matrizes têxteis funcionalizadas com compostos com potencial de remoção de odores como β -ciclodextrinas, sílicas porosas e dióxido de titânio. Quanto ao tecido 100 % algodão funcionalizado com β -ciclodextrinas, não se conseguiu observar qualquer efeito na redução de odor, uma vez que a quantidade incorporada de β -ciclodextrinas no tecido era reduzida. Relativamente aos restantes materiais, verificou-se que todas as matrizes têxteis funcionalizadas apresentaram elevadas capacidades de retenção, tendo sido possível incrementar significativamente a capacidade de retenção intrínseca do tecido 100 % poliéster. Tais resultados devem-se à adsorção física das moléculas do ácido isovalérico nos espaços entre as partículas e/ou em multicamadas. Adicionalmente foram realizadas alterações

ao procedimento normativo de modo a averiguar o efeito fotocatalítico do dióxido de titânio na eliminação de odores nas matrizes têxteis funcionalizadas. Contudo os resultados obtidos não permitiram observar tal efeito, uma vez que em todas as condições testadas ocorreu a evaporação do ácido isovalérico.

Procedeu-se também à constituição de um painel de avaliação sensorial não treinado, de forma a classificar a intensidade de odor de matrizes têxteis funcionalizadas com sílicas porosas, dióxido de titânio e nanocompósito de sílica/dióxido de titânio. Os resultados obtidos não foram conclusivos, uma vez que a utilização de um painel sensorial não treinado traduz-se numa avaliação muito subjetiva.

5.1 Objetivos Realizados

Os objetivos da presente dissertação foram atingidos. Foi analisada a capacidade de retenção de vários compostos odoríferos em matrizes têxteis sem e com funcionalização, com recurso à metodologia normativa proposta neste estudo.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

As limitações encontradas no decorrer deste trabalho incluíram a dificuldade na determinação da capacidade de retenção do ácido acético por parte das matrizes têxteis, a impossibilidade de avaliar o efeito fotocatalítico do dióxido de titânio incorporado nas matrizes têxteis na eliminação de odores, bem como de relacionar as capacidades de retenção dos compostos odoríferos determinadas pelo procedimento normativo com as respostas de um painel de avaliação sensorial.

A utilização de um amostrador automático bem como de uma coluna apropriada para o ácido acético permitiria ultrapassar as dificuldades encontradas. Alterações ao procedimento normativo devem ser estudadas para permitir avaliar as propriedades de eliminação de odores por parte de compostos com ação fotocatalítica incorporados em matrizes têxteis. A utilização de um painel de avaliação sensorial treinado permitiria obter resultados consistentes e relacionáveis com os resultados do procedimento normativo.

5.3 Apreciação final

A realização deste projeto de mestrado em ambiente empresarial representou para mim uma experiência muito enriquecedora uma vez que adquiri competências técnicas na área têxtil, bem como na utilização de um cromatógrafo gasoso. Além disso, permitiu-me um contacto mais direto com a realidade empresarial cada vez mais competitiva e atenta às necessidades dos clientes designadamente da indústria dos têxteis funcionais.

Referências

- [1] Pandey, S., Kim K. Human body-odor components and their determination, *Trends Analytical Chemistry*, **30**, 784-796 (2011).
- [2] James, A., Austin, C., Cox, D., Taylor, D., Calvert, R. Microbiological and biochemical origins of human axillary odour, *FEMS Microbiology Ecology*, **83**, 527-540 (2013).
- [3] Matos, J. *Desenvolvimento de materiais têxteis com propriedades antimicrobianas para revestimento de calçado*, Tese de Mestrado em Design e Marketing, Universidade do Minho, Portugal, 2014.
- [4] Romanowski, P., Schueller, R. Chapter 9- Axillary odor: its physiology, microbiology and chemistry, *Beginning Cosmetic Chemistry*, 3th ed., Allured, 2009.
- [5] Preti, G., Leyden, J. Genetic influences on human body odor: from genes to the axillae, *Journal of Investigative Dermatology*, **130**, 344-346 (2010).
- [6] Saga, K. Structure and function of human sweat glands studied with histochemistry and cytochemistry, *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*, **37**, 323-386 (2002).
- [7] Seeley, R., Stephens, T., Tate, P. *Anatomia e Fisiologia*, 6th ed., Lusodidacta, 2003.
- [8] Fredrich, E., Barzantny, H., Brune, I., Tauch, A. Daily battle against body odor: towards the activity of the axillary microbiota, *Trends in microbiology*, **21**, 305-312 (2013).
- [9] Deco Proteste, Teste saúde: cheirar bem pode sair caro à roupa, *Revista Deco Proteste*, 11-13 (2015).
- [10] Haze, S., Gozu, Y., Nakamura, S., Kohno, Y., Sawano, K., Ohta, H., Yamazaki, K. 2-nonenal newly found in human body odor tends to increase with aging, *Journal of Investigative Dermatology*, **116**, 520-524 (2001).
- [11] Maxeiner, B., Ennen, J., Rützel-Grünberg, S., Traupe, B., Wittern, K., Schmucker, R., Keyhani, R. Design and application of a screening and training protocol for odour testers in the field of personal care products, *International Journal of Cosmetic Science*, **31**, 193-199 (2009).
- [12] Piérard, G., Elsner, P., Marks, R., Masson, P., Paye, M. EEMCO Guidance for the Efficacy Assessment of Antiperspirants and Deodorants, *Skin Pharmacology and Applied Skin Physiology*, **16**, 324-342 (2003).
- [13] Wilson, J. *Fibres, yarns and fabrics: fundamental principles for the textile designer*, *Textile design: Principles, advances and applications*, 1th ed., Woodhead Publishing, 2011

- [14] Friedrich, K., Breuer, U. Chapter 4 - Natural fibers: Their composites and flammability characterizations, *Multifunctionality of Polymer Composites*, 2015.
- [15] Kozłowski, R. *Handbook of natural fibres*, 1th ed., Woodhead Publishing, 2012.
- [16] Simpson, W., Crawshaw, G. *Wool: Science and Technology*, 1th ed., CRC Press, 2002.
- [17] Bashar, M., Khan, M. An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use, *Journal of Polymers and the Environment*, **21**, 181-190 (2013).
- [18] Ibrahim, N., El-Hossamy, M., Hashem, M., Refai, R., Eid, B. Novel pre-treatment processes to promote linen-containing fabrics properties, *Carbohydrate Polymers*, **74**, 880-891(2008).
- [19] Woodings, C. Chapter 4 - Lyocell: the production process and market development, *Regenerated cellulose fibres*, 1th ed., Woodhead Publishing, 2001.
- [20] Blackburn, R. Chapter 5 - Lyocell fibres, *Biodegradable and Sustainable Fibres*, 1th ed., Woodhead Publishing, 2005.
- [21] Dhende, V., Hardin, I., Locklin, J. Chapter 8- Durable antimicrobial textiles: types, finishes and applications, *Understanding and Improving the Durability of Textiles*, 1th ed., Woodhead Publishing, 2012.
- [22] Lv, J., Zhou, Q., Liu, G., Gao, D., Wang, C. Preparation and properties of polyester fabrics grafted with O-carboxymethyl chitosan, *Carbohydrate Polymers*, **113**, 344-352 (2014).
- [23] McQueen, R., Keelan, M., Xu, Y., Mah, T. In vivo assessment of odour retention in an antimicrobial silver chloride-treated polyester textile, *The Journal of The Textile Institute*, **104**, 108-117 (2013).
- [24] *International Antimicrobial Council*, <http://amcouncil.org/>, acedido em novembro 2015 .
- [25] Valle, E. Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochemistry*, **39**, 1033-1046 (2004).
- [26] Wang, C., Chen, S. Surface treatment of cotton using β -cyclodextrins sol-gel method, *Applied Surface Science*, **252**, 6348-6352 (2006).
- [27] Zhang, H., Ge, C., Zhu, C., Li, Y., Tian, W., Cheng, D., Pan, Z. Deodorizing Properties of Photocatalyst Textiles and Its Effect Analysis, *Physics Procedia*, **25**, 240-244 (2012).
- [28] *Sciessent*, <http://www.sciessent.com/anti-odor>, acedido em dezembro 2015.
- [29] *Quick-Med Technologies*, <http://www.quickmedtech.com/>, acedido em dezembro 2015.
- [30] *Patagonia*, <http://www.patagonia.com/us/patagonia.go?assetid=87983>, acedido em novembro 2015.

- [31] *Tanatex Chemicals*, <http://www.tanatexchemicals.com/>, acessido em dezembro 2015.
- [32] Xiao, H., Liu, L., Shi, M. Comparison of Deodorizing Properties of Several Typical Fibers, *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, **4**, 301-309 (2011).
- [33] Lisboa, H., Page, T., Guy, C. Gestão de odores : fundamentos do Nariz Eletrónico, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **14**, 9-18 (2009).
- [34] Mendes, L. *Emissão e Controlo de Odores em Aterros Sanitários*, Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro, Portugal, 2012.
- [35] McQueen, R., Laing, R., Wilson, C., Niven, B., Delahunty, C. Odor Retention on Apparel Fabrics: Development of Test Methods for Sensory Detection, *Textile Research Journal*, **77**, 645-652 (2007).
- [36] Sashikala, M., Ong, H. Analytical Techniques For Odour Assessment, *Malaysian Agricultural Research and Development Institute*, 2015.
- [37] Norma ISO 17299-1, *Textiles- Determination of deodorant property - Part 1: General principle*, 2014.
- [38] Dravnieks, A. Evaluation of Human Body Odors: Methods and Interpretations, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **26**, 551-571 (1975).
- [39] Hammer, T., Berner-Dannenmann, N., Hofer, D. Quantitative and sensory evaluation of malodour retention of fibre types by use of artificial skin, sweat and radiolabelled isovaleric acid, *Flavour and Fragrance Journal*, **28**, 238-244 (2013).
- [40] Patel, H. Chapter 4- Odor, *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology*, Springer, 2014.
- [41] Wongchoosuk, C., Lutz, M., Kerdcharoen, T. Detection and classification of human body odor using an electronic nose, *Sensors*, **9**, 7234-7249 (2009).
- [42] Poole, C. *Gas Chromatography*, 1th ed., Elsevier, 2012.
- [43] McNair, H., Miller, J. *Basic Gas Chromatography*, 2th ed., John Wiley & Sons, 2009.
- [44] Pawliszyn, J. 2.02 - Headspace Analysis, *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, Academic Press, 2012.
- [45] Norma ISO 17299-3, *Textiles- Determination of deodorant property - Part 3: Gas chromatography method*, 2014.
- [46] *Sigma Aldrich*, <http://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>., acessido em dezembro 2015.
- [47] Yao, L., Laing, R., Bremer, P., Silcock, P., Leus, M. Measuring textile adsorption of body

- odor compounds using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Textile Research Journal*, **85**, 1817-1826 (2015).
- [48] Earland, C., Raven, D. 40 - Mercerising of cotton, *Experiments in Textile and Fibre Chemistry*, Butterworth-Heinemann, 1971.
- [49] Figueiredo, J., Pereira, M. *Apontamentos teóricos da disciplina Química-Física das Superfícies*, FEUP, 2014/2015.
- [50] *Sigma Aldrich*, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/718467?lang=pt®ion=PT>, acessado em janeiro 2016.
- [51] Mendes, A. *Laboratórios de Engenharia Química- Reatores em Fase Homogénea, Reatores Catalíticos, Separações não Convencionais e Tecnologia dos Sólidos Divididos*, FEUP, 2002.

Anexo 1 Retas de calibração

Na Tabela 18 apresentam-se as massas de ácido isovalérico e as respectivas áreas obtidas para cada solução padrão preparada com vista à representação da reta de calibração.

Tabela 18- Massas de ácido isovalérico e áreas obtidas para várias soluções padrão.

Solução padrão	Massa de ácido isovalérico (ng)	Área (counts)
1	0,4	358
2	0,7	581
3	1,8	1337
4	3,6	5398
5	7,3	8249
6	13,5	17285
7	18,1	20506
8	22,6	27158
9	33,9	41298
10	47,4	59843
11	55,8	71068
12	83,7	102229

Na Figura 25 apresenta-se a reta de calibração obtida para o ácido isovalérico.

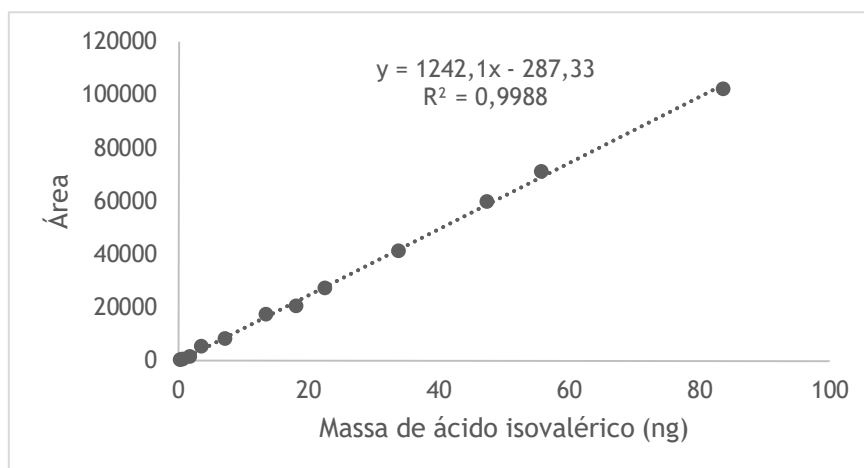


Figura 25- Reta de calibração para o ácido isovalérico.

A reta de calibração ajusta bem os dados experimentais, uma vez que o coeficiente de determinação obtido é 0,9988. A regressão linear $y = 1242,1x - 287,33$ pode ser reescrita tendo em conta os erros associados ao declive (b) e à ordenada na origem (a) [51].

O erro associado ao declive, β , pode ser calculado a partir da Equação (A.1.1), na qual o valor de t de Student foi obtido para um intervalo de confiança de 95 % e com 10 graus de liberdade.

$$\beta = b \pm t_{0,025} \times \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A.1.1})$$

$$\beta = 1242,1 \pm 2,228 \times \frac{1183}{\sqrt{7655}} = 1242,1 \pm 30,1$$

Sendo s a variância residual, definida pela Equação (A.1.2).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + b \times x_i)]^2}{n - 2}} \quad (\text{A.1.2})$$

$$s = \sqrt{\frac{14000234}{12 - 2}} = 1183$$

Relativamente ao erro associado à ordenada na origem, α , foi obtido pela Equação (A.1.3) para um intervalo de confiança de 95 %.

$$\alpha = a \pm t_{0,025} \times s \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A.1.3})$$

$$\alpha = -287,33 \pm 2,228 \times 1183 \times \sqrt{\frac{1}{12} + \frac{579}{7655}} = -287,3 \pm 1051,2$$

A equação da reta de calibração com os respetivos erros associados é:

$$y = (1,241 \pm 0,030) \times 10^3 x + (-0,287 \pm 1,051) \times 10^3$$

Através da reta de calibração é possível determinar os limites de deteção e quantificação pelas Equações (A.1.4) e (A.1.5).

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b} \quad (A.1.4)$$

$$LD = \frac{3,3 \times 1183}{1242,1} = 3,1 \text{ ng}$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{b} \quad (A.1.5)$$

$$LQ = \frac{10 \times 1183}{1242,1} = 9,5 \text{ ng}$$

Na Figura 26 apresentam-se as retas de calibração obtidas para o 2-nonenal e indol.

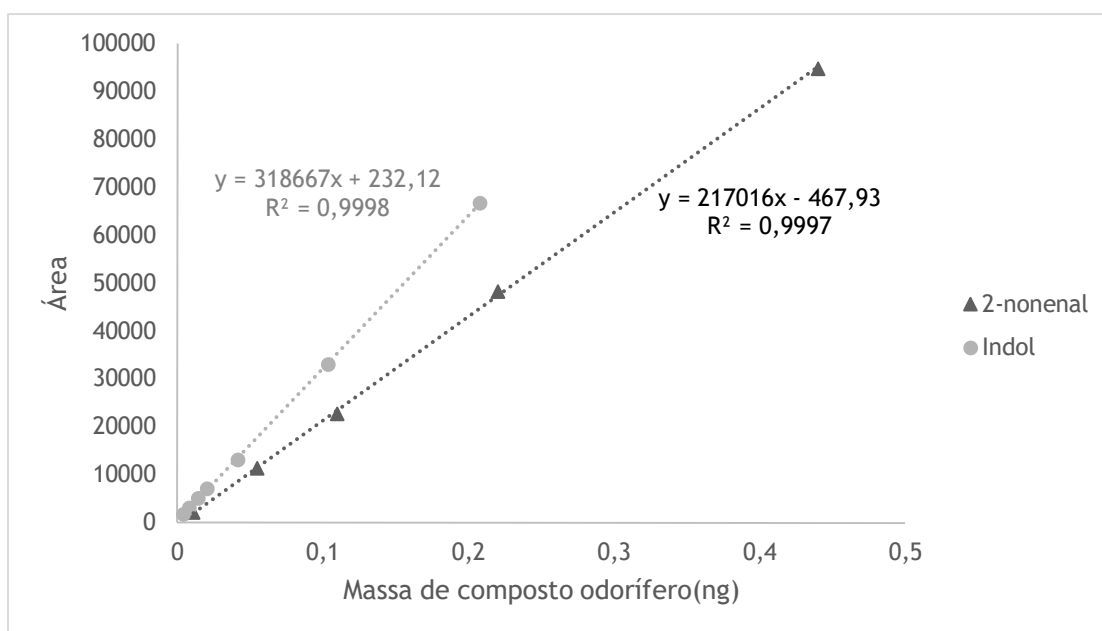


Figura 26- Retas de calibração para o 2-nonenal e indol.

As equações das retas de calibração, tendo em conta os erros associados ao declive e à ordenada na origem, são:

2-nonenal: $y = (217,02 \pm 6,63) \times 10^3 x + (-0,47 \pm 1,50) \times 10^3$

$$\text{Indol: } y = (318,67 \pm 4,52) \times 10^3 x + (0,23 \pm 0,41) \times 10^3$$

Os dois coeficientes de determinação são elevados e ajustam bem os dados experimentais, tendo sido obtido 0,9997 para o 2-nonenal e 0,9998 para o indol.

De seguida, calculou-se os limites de deteção e quantificação de cada composto odorífero, sendo apresentados na Tabela 19.

Tabela 19- Limites de deteção e quantificação para o 2-nonenal e indol.

Composto	LD (ng)	LQ (ng)
2-nonenal	0,0109	0,0329
indol	0,0033	0,0101

Anexo 2 Resultados obtidos

Ácido isovalérico

Na Figura 27 apresentam-se os cromatogramas relativos aos ensaios com e sem matriz têxtil - tecido 100 % algodão.

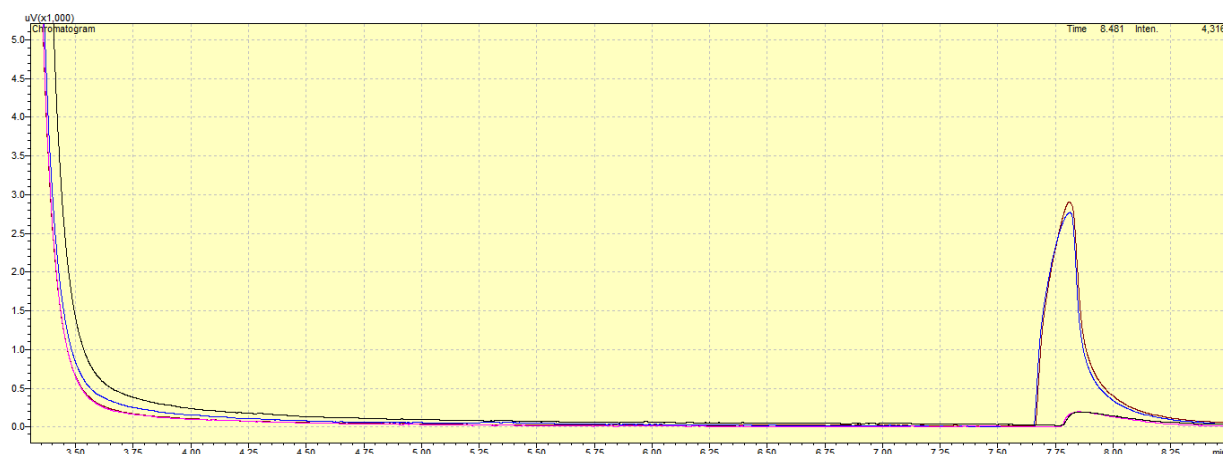


Figura 27- Cromatogramas obtidos para o ensaio - tecido 100 % algodão.

O tempo de retenção é definido como o tempo transcorrido entre a injeção da amostra e o máximo do pico cromatográfico. Através da Figura 27 observa-se que os tempos de retenção do ácido isovalérico e do etanol são de aproximadamente 8 minutos e 3 minutos, respetivamente. O pico cromatográfico relativo ao ácido isovalérico apresenta uma cauda no fim deste. Tal ocorre visto que a coluna cromatográfica utilizada não é a mais adequada para este composto.

Na Tabela 20 à Tabela 29 apresentam-se as áreas obtidas para os ensaios cromatográficos das várias matrizes têxteis sem funcionalização.

Tabela 20- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % lã.

Área do pico	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	30891	37638	25955	31495	5865
Com tecido 100 % lã	4602	5324	3555	4493	890

Tabela 21- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	40754	48482	38755	42664	5137
Com tecido 100 % poliéster	26139	32750	29352	29414	3306

Tabela 22- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % algodão.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	30758	23508	24245	26170	3990
Com malha 100 % algodão	-	1721	1811	1766	64

Tabela 23- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % lã.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	-	27744	29734	28739	1407
Com malha 100 % lã	7243	6806	8361	7470	802

Tabela 24- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % poliéster.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	24979	31661	25650	27430	3680
Com malha 100 % poliéster	20026	17355	18783	18721	1337

Tabela 25- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % linho.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	39695	36007	36930	37544	1919
Com malha 100 % linho	9446	9293	10040	9593	395

Tabela 26- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 100 % liocel.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	26912	33015	26950	28959	3513
Com malha 100 % liocel	10330	7885	9219	9144	1224

Tabela 27- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 81 % algodão e 19 % poliéster.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	20487	21396	21155	21012	471
Com tecido 81 % algodão e 19 % poliéster	5168	4506	5758	5144	627

Tabela 28- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	25908	32421	26897	28409	3510
Com malha 50 % lã, 41 % algodão e 9 % linho	-	9096	8145	8620	673

Tabela 29- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à malha 67 % liocel e 33 % algodão.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	25273	24495	27973	25914	1826
Com malha 67 % liocel e 33 % algodão	626	1042	758	808	212

Na Tabela 30 à Tabela 37 encontram-se as áreas obtidas no ensaio cromatográfico das várias matrizes têxteis funcionalizadas, assim como para os materiais.

Tecido 100 % algodão - controlo e funcionalizado (18 cm²)

Tabela 30- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão (controlo).

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	44082	40674	42075	42277	1713
Com tecido 100 % algodão (controlo)	4806	5206	6518	5510	896

Tabela 31- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão (β -ciclodextrinas).

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	32541	39510	27960	33337	5816
Com tecido 100 % algodão (β -ciclodextrinas)	3066	3910	5804	4260	1402

Tecido 100 % poliéster funcionalizado com nanocompósito, dióxido de titânio P25 e sílica

Tabela 32- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster funcionalizado com nanocompósito.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	25617	30440	26883	27647	2501
Com tecido 100 % poliéster nanocompósito	2813	3263	2785	2954	268

Tabela 33- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster funcionalizado com TiO₂ P25.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	34875	36963	-	35919	1476
Com tecido 100 % poliéster TiO ₂ P25	1222	3124	-	2173	1345

Tabela 34- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster funcionalizado com SiO₂.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	23460	27722	-	25591	3014
Com tecido 100 % poliéster SiO ₂	708	915	-	812	146

Materiais

Tabela 35- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao nanocompósito.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	34875	36963	-	35919	1476
Com nanocompósito	3463	4200	3592	3752	393

Tabela 36- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao TiO₂ P25.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	34875	36963	-	35919	1476
Com TiO ₂ P25	2628	2482	2531	2547	74

Tabela 37- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente à SiO₂.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	34875	36963	-	35919	1476
Com SiO ₂	445	386	352	395	47

As áreas obtidas nos ensaios cromatográficos das várias matrizes têxteis controlo e com diferentes composições para o 2-nonenal e indol encontram-se na Tabela 38 à Tabela 43.

2-nonenal

Tabela 38- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	46294	51520	48682	48832	2616
Com tecido 100 % algodão	8638	9520	8250	8803	650

Tabela 39- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	29704	28360	28270	28778	803
Com tecido 100 % poliéster	21953	20237	23646	21945	1705

Tabela 40- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 81 % algodão e 19 % poliéster.

Área do pico \ Réplica	1	2	3	Média	σ
Sem matriz têxtil	36546	40615	38340	38501	2039
Com tecido 81 % algodão e 19 % poliéster	19244	23847	24199	22430	2765

indol

Tabela 41- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % algodão.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	18992	23149	23227	21790	2423
Com tecido 100 % algodão	-	2594	2835	2715	170

Tabela 42- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 100 % poliéster.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	23031	26232	30674	26646	3838
Com tecido 100 % poliéster	-	8005	7671	7838	236

Tabela 43- Áreas do pico cromatográfico e a respetiva média e desvio padrão referente ao tecido 81 % algodão e 19 % poliéster.

Área do pico \ Réplica	Réplica			Média	σ
	1	2	3		
Sem matriz têxtil	24324	30783	25285	26798	3485
Com tecido 81 % algodão e 19 % poliéster	4479	5671	5649	5267	682

Anexo 3 Caraterização textural da sílica

S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller desenvolveram um modelo que determina a área específica, admitindo um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção e inclui-se a possibilidade de se formarem multicamadas adsorvidas. A equação B.E.T. linearizada é:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_m^a \times c} + \frac{c - 1}{n_m^a \times c} \times \frac{P}{P_0}$$

Os parâmetros da equação são a capacidade da monocamada, n_m^a , e c , que é aproximadamente igual a $\exp((E_1 - E_L)/RT)$, em que E_1 é o calor de adsorção na primeira camada e E_L o calor de condensação. A quantidade adsorvida é expressa em moles por grama de sólido desgaseificado, n^a , e P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida.

A quantidade adsorvida foi determinada pela Equação (A.3.1), considerando o volume molar dos gases ideais de $22,4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ PTN mol}^{-1}$.

$$\frac{V^a}{V_M^g} = n^a (\text{mol g}^{-1}) \quad (\text{A.3.1})$$

Através da equação B.E.T. é possível determinar a área específica. Mas esta equação só é válida para uma gama restrita de pressões relativas $0,05 < P/P_0 < 0,30$. Na Tabela 44 apresentam-se os dados experimentais obtidos da isotérmica de adsorção de N_2 a 77 K da sílica, assim como os valores calculados para a representação da Figura 28.

Tabela 44- Valores experimentais da isotérmica.

Valores experimentais		Valores calculados	
P/P ₀	V ^a (cm ³ PTN g ⁻¹)	n ^a (mol g ⁻¹)	(P/P ₀) / (n ^a (1-P/P ₀))
0,03	11,76	0,000525	
0,04	13,06	0,000583	
0,05	13,87	0,000619	
0,06	14,72	0,000657	
0,07	15,72	0,000702	108,46
0,08	16,70	0,000746	119,81
0,09	17,28	0,000772	130,56
0,10	17,90	0,000799	141,49
0,20	23,79	0,001062	231,94
0,30	29,18	0,001303	325,64
0,40	34,85	0,001556	
0,50	41,37	0,001847	
0,60	48,02	0,002144	
0,70	55,97	0,002499	
0,80	66,63	0,002975	
0,90	84,57	0,003776	
0,95	106,24	0,004743	
0,99	745,60	0,033286	
0,99	745,95	0,033301	

Na Figura 28 está representado $(P/P_0)/[n^a(1 - P/P_0)]$ em função de P/P_0 .

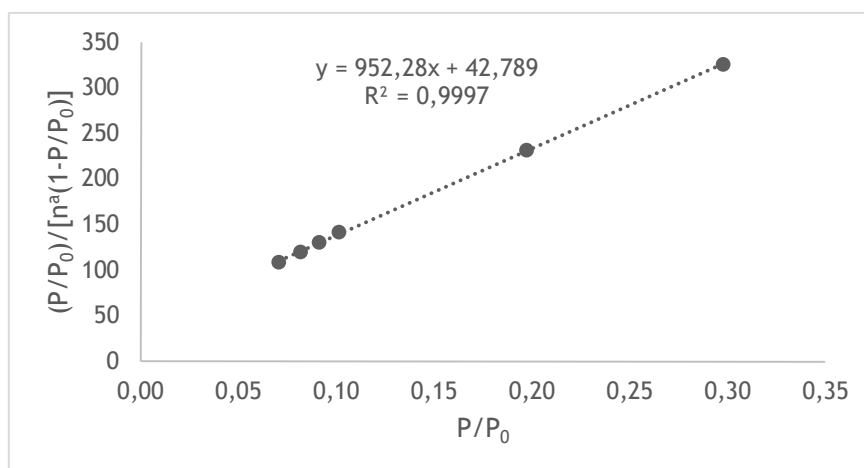


Figura 28- Método B.E.T. - $(P/P_0)/ (n^a(1-P/P_0))$ vs pressão relativa.

Por análise da Figura 28, obteve-se uma reta de declive s e ordenada na origem i .

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Declive} = s = 952,28 \text{ g mol}^{-1} \\ \text{Ordenada na origem} = i = 42,789 \text{ g mol}^{-1} \\ \text{Coeficiente de determinação} = 0,9997 \\ n_m^a = 1/(i + s) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \end{array} \right.$$

A área específica do sólido é dada pela Equação (A.3.2). Na qual N_A é o número de Avogadro e a_m é a área ocupada por uma molécula adsorvida.

$$S_{B.E.T.} = n_m^a \times N_A \times a_m \quad (\text{A. 3.2})$$

$$S_{B.E.T.} = 1,0 \times 10^{-3} (\text{mol g}^{-1}) \times 6,02 \times 10^{23} (\text{molécula mol}^{-1}) \times 0,162 \times 10^{-18} (\text{m}^2 \text{molécula}^{-1})$$

$$S_{B.E.T.} = 98 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$$

O volume de poros V_p é calculado através da regra de Gurvitch pela Equação (A.3.3), na qual $V_{sat.}^a$ é o volume adsorvido para $P/P_0=0,95$ e V_M^l é o volume molar do N_2 no estado líquido a 77 K.

$$V_p = \frac{V_{sat.}^a}{V_M^g} \times V_M^l \quad (\text{A. 3.3})$$

$$V_p = \frac{106,24 (\text{cm}^3 \text{PTN g}^{-1})}{22,4 \times 10^3 (\text{cm}^3 \text{PTN mol}^{-1})} \times 34,7 (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$$

$$V_p = 0,165 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$$

As considerações sobre a técnica, bem como as equações utilizadas foram baseadas nos apontamentos [49].

Anexo 4 Avaliação sensorial

Avaliação sensorial de odor em amostras têxteis

Sexo: Masculino

Feminino

Classifique cada amostra de acordo com a seguinte escala de avaliação:

- 0- sem odor
- 1- odor fraco, não se consegue identificar o tipo de odor
- 2- odor fraco, consegue-se identificar o tipo de odor
- 3- odor médio, facilmente percebido
- 4- odor forte
- 5- odor muito forte

Amostra	Classificação
A	
B	
C	
D	

Obrigada!!!

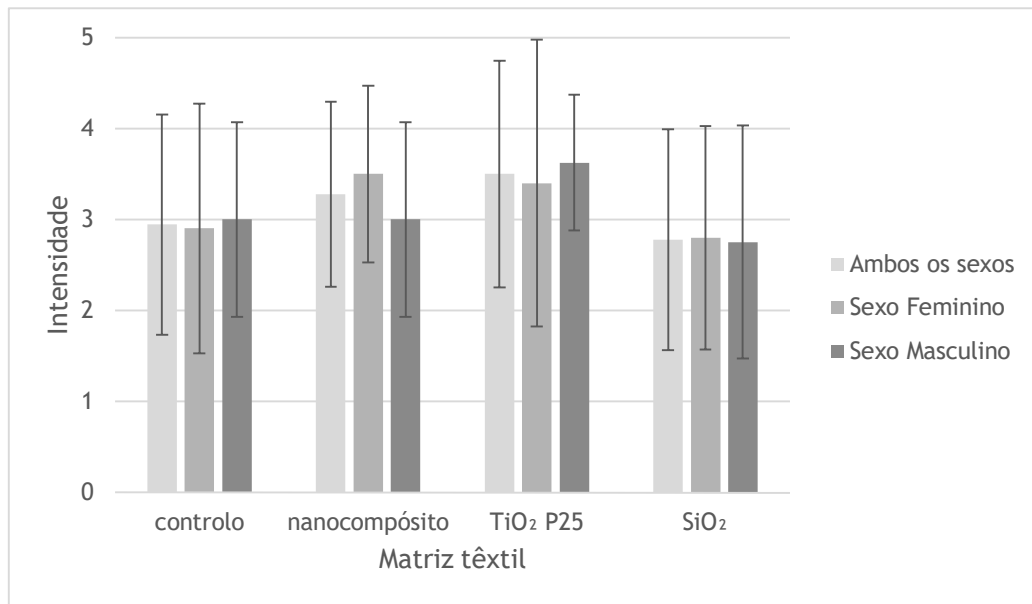


Figura 29- Classificação de intensidade de odor.

Por análise da Figura 29, verificou-se que os resultados obtidos foram muito similares para as diferentes amostras, não se conseguindo distinguir entre eles devido ao erro ser bastante elevado. Seria de prever que a intensidade de odor mais elevada corresponderia à amostra controle.